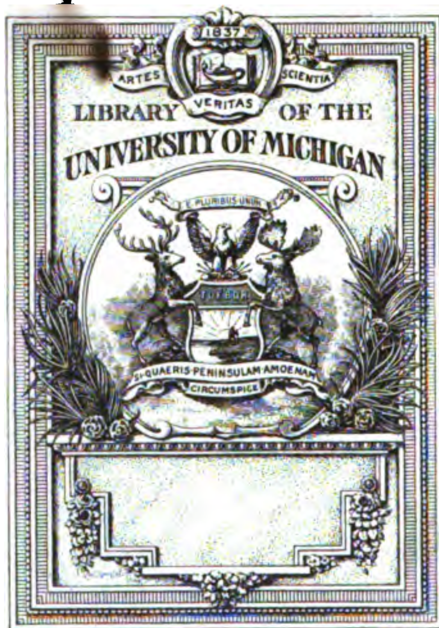

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein

unter Redaction

von

Dr. Heinrich Beckurts,

ordentl. Professor der pharmaceutischen Chemie und Pharmakognosie an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts

25. Jahrgang, 1890.

(Der ganzen Reihe 50. Jahrgang.)

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

1892.

Vorwort.

Im Verlage von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen ist unter dem Titel „Jahresbericht über die Forschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie“ seit 1866 eine Fortsetzung des Berichts erschienen, welcher bis dahin in Canstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Medicin in allen Ländern als „Jahresbericht über die Fortschritte der gesammten Pharmacie und Pharmakologie im In- und Auslande“ während der Jahre 1841 bis 1866 von Dierbach, Theodor Martius, später von Wiggers bearbeitet wurde. Diese selbständige Fortsetzung wurde von 1866—1875 von Wiggers, — anfangs von Theodor, später von August Husemann und G. Dragendorff unterstüzt, — herausgegeben. Im Jahre 1875 übernahm G. Dragendorff allein die Bearbeitung, er wurde später von Marmé und Wulfsberg unterstützt. Seit 1881 hat der Unterzeichnete die mühevolle, aber vielleicht nicht undankbare Aufgabe zu lösen versucht, dem Apothekerstande einen brauchbaren und möglichst vollständigen Jahresbericht zu liefern. Da sich aber die Ergebnisse der neuen Forschungen auf dem Gebiete der Pharmacie und deren Hilfswissenschaften in den ebenso zahlreichen, als kostspielig zu beschaffenden Zeitschriften oft recht zerstreut vorfinden, so war die Aufgabe keine leichte und wäre ohne beträchtlichen Zeitaufwand und materielle Opfer, namentlich auch der Herren Verleger nicht zu erfüllen gewesen.

Unter diesen Umständen und bei dem Anwachsen des zu bearbeitenden Materials und der damit verbundenen grösseren Schwierigkeiten der Bearbeitung ist es für den Fortbestand des Jahresberichts von nicht zu unterschätzender Bedeutung, dass mit vorliegendem Jahrgange der Deutsche Apotheker Verein für die Zukunft die Herausgabe desselben unter meiner Leitung und im seitherigen Verlage übernommen hat, nachdem zuerst F. A. Flückiger (Arch. d. Pharm. 1885, 424), später angesehene Fachblätter einer solchen das Wort geredet hatten.

Dadurch ist die Zukunft des Berichts in sichere Bahnen geleitet und nicht mehr den Wechselfällen unterworfen, welchen er als einfaches Privatunternehmen ausgesetzt war. Der Bericht wird

nun unter dem Titel: „Jahresbericht der Pharmacie" fortgesetzt und umfasst die Fortschritte der Pharmakognosie, pharmaceutischen Chemie, praktischen Pharmacie, gerichtlichen Chemie, der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der für Apother wichtigen Theile der Medicinischen Chemie. Der vorliegende Band berichtet über die wichtigeren Ergebnisse des Jahres 1890. Wie bisher hat mich bei Bearbeitung desselben Herr Corpsstabsapotheker Weichelt in Coblenz in dankenswerther Weise unterstützt. Auch bin ich den Herren Dr. C. Hartwich und Dr. J. Troeger in Braunschweig zu Danke verpflichtet.

Braunschweig, im Juni 1892.

H. Beckurts.

Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Allgemeines.

Ein recht übersichtliches, wenn auch nicht ganz vollständiges Bild der deutschen Arzneipflanzenculturen giebt A. Tschirch*) in seinem Aufsatze *über den Anbau der Arzneigewächse in Deutschland.* Verfasser erörtert in dieser Abhandlung die Fragen: Welchen Umfang besitzt die Arzneipflanzencultur gegenwärtig in Deutschland, und welche Aussichten bieten sich ihr in der Zukunft, insbesondere ist eine weitere Ausdehnung der Culturen zu empfehlen und unter welchen Voraussetzungen ist die Cultur von Arzneigewächsen lohnend? Es giebt 3 verschiedene Culturmethoden 1. Die *Plantagencultur oder Feldcultur*, deren Charakter darin beruht, dass man grössere Areale mit der betreffenden Pflanze bestellt, 2. die *Kampong- oder Gartencultur,* welche in dem Anbau von oft beliebig wechselnden Nutzpflanzen auf kleinen Flächen (Feld oder Garten am Haus) besteht, und 3. die *Alleecultur.* Als 2 typische Beispiele von Culturorten führt A. Tschirch Cölleda für Plantagen- oder Feldcultur und Jenalöbnitz für Kampong- oder Gartencultur an. Cölleda baut vorwiegend Angelica, Levisticum, Wermuth, Pfeffer- u. Krauseminze, weniger Alant und Baldrian; Neuhausen baut seit 80 Jahren Baldrian; Frohndorf Angelica; Heldrungen Küchenkräuter, sowie Wermuth, Salbei, Seifenwurz, Malven etc.; Gebesee und Ringleben Mentha, Angelica, Cardobenedicten, Schlauraf, Malven; Hemleben und Gorsleben Wermuth, Melisse etc. Die entschieden wichtigste Arzneipflanze der Gegend ist die Mentha, welche einen leichten, nicht lehmigen, schwarzen thonfreien Boden und überdies Bodenwechsel verlangt, weshalb man sie mit Gerste in Fruchtwechsel bringt. Das Maximum des Ertrages eines Morgens ist 5 Centner, während im Durchschnitt 4 Morgen ca. 8 Centner trockene Fol. Menth. pip. liefern. Begonnen wurde in Cölleda mit der Pfefferminzcultur 1817; 1866

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 663.

erreichte sie ihren Höhepunkt, während jetzt der Umfang des Anbaues sowie der Ertrag wechselnd ist. 1887 wurden 2000 Ctr. Pfefferminze und 350 Centner Krauseminze producirt. Die Production der Angelicawurzel, welche nächst der Minze die wichtigste Rolle spielt, betrug 1886: 3000 Centner, 1887: 2250 Centner. Die Pflanze wird aus dem Samen gezogen, am Schluss des ersten Jahres herausgenommen und auf einen anderen Acker gesteckt. Im zweiten Jahr wird sie im September gegraben. Genau so behandelt im Anbau wird Levisticum, dessen Production 1886: 1000 Centner, 1887: 200 Centner betrug. In grosser Menge wird von Cölleda, wo er selbst zwar wenig gebaut, der Baldrian exportirt. 1886: 2000 Centner, 1887: 3000 Centner. Der Ertrag von Wermuth in Cölleda und Umgegend belief sich 1886 auf 2000 Centner, 1887 auf ca. 3000 Centner. Geringer ist der Anbau von Alant, 1886 ergab 1000 Centner, 1887: 500 Centner. In viel geringerem Maasse wurden seit 1888 Cardobenedicten, Seifenwurzel, Malven, Salbei, Melisse, versuchsweise Kümmel und Fenchel angebaut.

Gerade auf der Grenze des Cölledaer Gebietes liegt Erfurt, welches schon im frühen Mittelalter als eine Central- u. Musterstätte für Land- und Gartenbau galt und in dessen Umgebung vorwiegend Kümmel, Koriander, Sinapis alb., Mohn, Anis und Foenum graecum kultivirt werden. Gleichfalls im Plantagenbetriebe wird Angelica und Baldrian in den Dörfern Bockau, Lauter, Zschorlau und Sachsenfeld im sächsischen Erzgebirge gebaut. Als das älteste Gebiet deutscher Heilpflanzencultur ist wohl Nürnberg-Schweinfurt anzusehen. Hier wird sowohl Althaea offic. als auch die Stockrose gebaut. Von weiteren Culturorten erwähnt Verf. noch Aken a. d. Elbe, wo früher Malvaceen, jetzt besonders Verbascum, Mentha, Ruta, Hyoscyamus, Datura, Hyssopus geerntet werden, sowie die Rosen-, Fenchel- und Kümmelcultur zwischen Miltitz und Markranstädt. Als Culturorte für die Früchte in die Officin und in die Fabriken von ätherischen Oelen sind noch erwähnt Erfurt, Weissenfels, Markranstädt, Lütgers, sowie Quedlinburg.

Das vom Verfasser als Haupttypus für die Kampong- oder Gartencultur angeführte Dörfchen Jenalöbnitz liegt 2 Stunden östlich von Jena und liefert nicht allein die officinellen Kräuter, sondern auch die sogenannten obsoleten Drogen. Die auf Muschelkalkboden cultivirten Pflanzen im ganzen Jenenser Revier waren 1888 in der Hauptsache folgende: Althaea officinalis, Borago offic., Calendula offic., Cheiranthus Cheiri, Lilium alb., Alcea rosea, Paeonia offic., Rosa damascena und centifolia, Salvia sclarea, Spilanthes oleracea, Artemisia Abrotanum und Absynthium, Aconitum Napellus, Ocimum basilicum, Cnicus benedictus, Cherefolium (? B.), Cochlearia offic., Cynoglossum, Hyssopus, Lactuca virosa, Melissa, Mentha pip. u. crisp., Petroselinum, Pulegium, Rhus toxicodendrum, Ruta, Salvia offic., Saponaria, Satureja, Thymus, Hyoscyamus, ferner die Wurzelpflanzen Angelica, Lappa, Bryonia,

Cichorium, Cynoglossum, Inula, Scorzonera, Valeriana, Gladiolus und zur Samengewinnung Anethum, Card. marian., Petroselinum, Paeonia.

Von weiteren Orten, welche sich mit der Gartencultur befassen, erwähnt Verf. noch Quedlinburg, Gernrode, Westerhausen, Ballenstedt, Rieden, Paulsfelde, welche Calendula, Datura, Melisse, Mentha, Pyrethrum, Verbascum, Foeniculum, Anis, Petroselinum, Coriander, Absynth, Borago, Cardobenedicten, Cochlearia, Ysop, Thymian, Majoran, Ruta, Salvia, Angelica, Levisticum, Saponaria, Valeriana u. a. bauen. Ueberdies werden aber noch zahlreiche Arzneipflanzen in Apothekergärten (z. B. die Königskerze, Malve, Bienensaug, Calendula, Kamille, Estragon etc.) gezogen. Einen, wenn auch nur geringen Betrag an Rosen, Astern, Georginen, Nelken, Petersilie, Dill, Althaea, Ruta, Angelica, Liebstock, Malven, Ysop, Minze und Salbei liefern auch die Dorfgärten, so dass infolge dieser vollständigen Zersplitterung der Cultur eine genaue Uebersicht über die deutsche Arzneipflanzencultur erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird. Als ganz im Stile der Jenalöbnitzer Culturen angelegte Pflanzungen nennt A. Tschirch die Rieselfelder in Blankenburg bei Berlin. Obgleich dieselben nur erst kurze Zeit bestehen, so bieten sie doch insofern besonderes Interesse, als eine Commission dieselben controlirt und zwar nicht blos bezüglich ihrer Ertragsfähigkeit, sondern auch in Bezug auf den arzneilichen Werth der erzielten Producte.

Was nun die vom Verf. gleich anfangs aufgestellte Frage anbelangt: ist eine weitere Ausdehnung der Culturen zu empfehlen und unter welchen Voraussetzungen ist die Cultur der Arzneigewächse lohnend? so glaubt er, zumal da in den oben erwähnten Orten, wie Cölleda, Schweinfurt, Aken etc., Jena allerdings ausgenommen, ein Zurückgehen der Cultur zu bemerken sei, weder vom privaten noch vom volkswirthschaftlichen Standpunkte zu einer Erweiterung der Culturen rathen zu können. Er meint, dass es vielmehr Sache der grossen Drogenfirmen sei, die doch dabei zunächst interessirt sind und allein einen Ueberblick über den wirklichen Bedarf, über die Nachfrage haben, auf Erhaltung und Hebung der heimischen Arzneipflanzencultur durch sachgemässen, den Cultivateuren ertheilten Rath hinzuwirken und so dem Lande die Summen zu erhalten, die sonst in's Ausland fliessen.

Am Schluss seines Aufsatzes giebt der Verf. noch eine tabellarische Uebersicht der wichtigsten Culturorte Deutschlands nebst den daselbst gebauten Arzneipflanzen.

Die *medicinische Verwerthung der Blätter* behandelt P. L. Simmonds*).

Vergleichende mikroskopisch-pharmakognostische Untersuchungen einiger officinellen Blätter mit Berücksichtigung ihrer Ver-

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No 4; Auszug in Apoth.-Zeitung 1890, 5, 397.

wechselungen und Verfälschungen von Bruno Jürgens*). Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, das anatomische Verhalten einiger officinellen Blätter demjenigen ihrer Verwechselungen oder Verfälschungen gegenüberzustellen, welche in der Literatur bisher keine Erwähnung gefunden hatten. Es finden nur diejenigen mikroskopischen Merkmale Berücksichtigung, welche diagnostischen Werth besitzen. Bei den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi constatirt der Verfasser in Uebereinstimmung mit Ad. Meyer das Fehlen der von Wigand angegebenen, kurzen, einzelligen Haare. Besondere Merkmale sind ferner: das gruppenförmige Beisammenliegen der Spaltöffnungen und das Vorhandensein von Krystallzellen, welche in mehreren Lagen die Gefässbündel umschliessen.

Die Blätter von Vaccinium Vitis Idaea, Vaccinium uliginosum, Vaccinium Myrtillus, Buxus sempervirens und Cassandra calyculata Don., welche als Verwechselung dienen können, unterscheiden sich durch das Auftreten von Haaren, Drüsenhaaren oder drüsenartigen Gebilden, durch die Vertheilung der Spaltöffnungen, durch die Lagerung der Krystallzellen und Anordnung der Bastbündel.

Die zweite Gruppe wird von Folia Rosmarini und deren Verwechselungen gebildet. Das charakteristische Merkmal bildet ausser den Oeldrüsen und Köpfchenhaaren das unter der oberen Epidermis befindliche, helle, chlorophyllfreie Gewebe, welches sich an vielen Stellen keilartig in das Chlorophyllparenchym hineinschiebt, fast bis zur unteren Epidermis reicht und hier von einem Gefässbündel begrenzt wird. In einem Blatte fand der Verfasser unterhalb des Bastbündels Zellen mit Raphiden erfüllt.

Die Verwechselungen: Ledum palustre, Taxus baccata und Andromeda polifolia, unterscheiden sich durch die Haarformen, das Fehlen des hellen Gewebes, durch die Form der Spaltöffnungen und das Vorhandensein von Krystallzellen.

Folia digitalis sind charakterisirt durch Fehlen aller sclerenchymatischen Elemente und der Krystallabsonderungen. Die Verwechselungen: Digitalis grandiflora Lam., Conyza squarrosa L., Salvia Sclarea L., Verbascum nigrum und phlomoides, Symphytum officinale, Teucrium und Matico, unterscheiden sich von den Digitalisblättern und untereinander durch die Anordnung und Form der Trichombildungen. Im Anschluss an Matico beschreibt der Verfasser die Blätter von Chavica Betle Miquel und Boldoa fragrans Gay.

Als diagnostische Merkmale der als Folia Bucco bezeichneten Blätter hebt der Verfasser die Anordnung der Palissadenschicht und diejenige der sclerenchymatischen Elemente im Hauptgefässbündel sowie das Vorkommen von Krystalldrusen (Hesperidin) hervor. Nur Empleurum serrulatum ait. macht hiervon eine Ausnahme.

Folia Sabinae charakterisiren sich gegenüber ihren Ver-

*) Dissertation Dorpat 1889. Von Prof. Dragendorff eingesandt.

wechselungen: Cupressus sempervirens, Thuja occidentalis und Thuja orientalis, durch grosse Oelbehälter im inneren Blattgewebe, durch die getüpfelten Wände der Epidermiszellen, die regelmässige Anordnung der Spaltöffnungen, die Sclerenchymschicht unter der Epidermis und ein eigenthümlich verdicktes Gewebe in der Nähe der Gefässbündel.

Bei Folia Taraxaci sind die dünnwandigen, vielgliederigen Haare, die in nicht allzugrosser Menge den Hauptnerv und die obere Blattseite bedecken, bemerkenswerth, während die als Verwechselung vorkommenden Folia Cichorii sich durch die eigenthümlich gebauten Haare des Hauptnerven und den einreihigen Bau des Gefässbündels im Hauptnerv unterscheiden.

Zum Schluss giebt der Verfasser die Beschreibung des anatomischen Baues der Blätter verschiedener Rhododendron-Arten. Als unterscheidende Merkmale werden hauptsächlich die Anordnung und Form der Cuticulargebilde, das Vorkommen von Krystalldrusen und die Anordnung der Palissadenzellen herbeigezogen.

Im einzelnen muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden, welcher leider Abbildungen nicht beigegeben sind.

Ueber mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern berichtet E. Collin *).

Die Drogen des deutschen Arzneibuches bespricht Th. Waage **).

Als *neuere Drogen* werden in der von Parke Davis & Co. herausgegebenen Pharmacology of the Newer Materia medica ***) nachfolgende Pflanzen beschrieben. Heft 1 enthält: 1. Adhatoa vasica N. ab Es., eine in Ostindien häufig cultivirte Acanthacee, auf deren keimtödtende Wirkung besonders Hooper aufmerksam macht. 2. Cyperus articulatus L., dessen Rhizom zur Bereitung eines gegen Magenbeschwerden dienenden Fluidextractes Verwendung findet. 3. Ailanthus glandulosa Desf., Götterbaum, dessen Rinde vielfach als Wurmmittel dient. 4. Euphorbia Neterodoxa, eine Pflanze, deren Milchsaft zur Entfernung der ergriffenen Gewebeschichten bei krebsartigen Geschwüren gute Dienste leistet. 5. Momordica balsamina L., deren Früchte als Mittel gegen Kolik gebraucht werden. 6. Statice brasiliensis Boiss., deren Wurzeln im Aufgusse als adstringirendes Mittel, sowie als Gurgelwasser verwendet werden. 7. Die in den Vereinigten Staaten sehr verbreitete Composite Polymnia Uvedalia L., welche in Form von mit dem Extracte bereiteten Salben als Einreibung gegen Rheumatismus u. s. w. vielfach benutzt wird.

In Heft 2 finden sich verzeichnet: Das Kraut der wilden Ipecacuanha, Asclepias curassavica L., einer in Westindien heimischen und in den meisten Theilen des tropischen Amerikas verbreiteten Pflanze, welche als adstringirendes und wurmtreibendes Mittel, sowie als Herzgift Verwendung findet. Ferner

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, No. 4.

**) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 491, 498, 508, 517, 527.

***) Vergl. Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 373, 448; 1891, 6, 108, 138.

die Blätter des californischen Lorbeers, Umbellularia californica, welche als Küchengewürz sowie als Mittel bei nervösen Zufällen angewendet werden. Die Wurzeln der in Südamerika vorkommenden Carnaubapalme, Copernicia cerifera Mart., welche als sarsaparillartig wirkendes Mittel in die neuere Materia medica aufgenommen ist. Diesen aufgeführten Drogen schliessen sich noch an die als Antisyphiliticum gebrauchten Blätter der in Brasilien heimischen Bignoniacee, Jacaranda procera Spr., sowie die wiederholt schon eingehend besprochenen Wurzelrinden von Viburnum prunifolium L. und von Boldoa fragrans Gay.

Das dritte Heft derselben Pharmakologie enthält ausser einer kürzeren Abhandlung über Cedronsamen von Simaba Cedron Planch. auf nicht weniger als 64 Seiten eine Beschreibung der Cortex Cascarae Sagradae von Rhamnus Purshiana D. C. in grosser Vollständigkeit namentlich des pharmakologischen Materials. Auch ist eine Abbildung der Rinde wie des Längs- und Querschnittes derselben beigefügt.

Das 4. Heft derselben Pharmakologie enthält die Folia von Myrtus Cheken und Xanthium strumarium, Cortex Coccillana (Sycocarpus Rusbyi), Condurango und die Rinde von Gouania domingensis L., dann Cereus grandiflorus Mill. und C. Bonplandii, stigmata Maydis und endlich das Chaulmoograöl, das Oel derSamen von Gynocardia odorata. Eine Reihe zweckentsprechender Abbildungen erhöht noch den Werth dieser Zusammenstellungen. Als Cereus grandiflorus so gefragt war, dass der Vorrath bei weitem nicht ausreichte, suchte man nach Ersatzmitteln, von denen sich indessen keines einführte, obgleich C. Bonplandii den Berichten nach analog wirkte. Zur Zeit ist letztere aber überhaupt nicht mehr zu haben. Die gebräuchliche Arzneiform dieses Digitalisersatzmittels ist die Tinctur. — Die Rinde der Gouania domingensis, einer in Westindien zumal auf Jamaica heimischen Rhamnee, besitzt stark aber angenehm bitteren Geschmack und wird als Ersatzmittel für Hopfen beispielsweise zu Gingerbeer benutzt. Ausser als Tonicum gilt sie auch als wirksam gegen Gonorrhöe. Endlich dienen zugeschnittene Stücke derselben etwas erweicht an Stelle von Bürsten zum Abreiben der Zähne. — Aus dem Artikel über das Oel der Chaulmoograsamen dürfte die Abbildung eines Zweiges der Gynocardia odorata erwähnenswerth sein, die nach einem Exemplar des Herbariums zu Kew gezeichnet ist.

Notizen über amerikanische Arzneipflanzen bringt Maisch*). Darnach ist Foeniculum officinale jetzt in Maryland und Virginia, Carum Carvi im nördlichen Theil der Union, Conium maculatum in der ganzen Union sehr verbreitet. Grosse Verbreitung besitzt auch Lactuca Scariola, von den atlantischen Staaten ausgehend bis Missouri und Minnesota, doch ist die Pflanze bisher, wie auch die verwandten Species L. canadensis L.,

*) Amer. Journ. Pharm. 1890, 321 u. 330.

L. integrifolia Muhlb. und L. hirsuta Mühlb. noch nicht zur Bereitung von Lactucarium benutzt.

Ausführliche Mittheilungen über nordamerikanische Drogen auf Grund eines Aufsatzes von M. E. Hyams (Pharm. Era Vol. IV, No. 1) finden sich Apoth.-Zeitung 1890, 5, 84 und Pharm. Zeitg. 1890, 35, 135.

Plantes Medicinales du Chile. Exposit. Univers. de Paris 1889, ein Band von 234 Seiten Lex.-8° von A. Murillo, Professor in Santiago, behandelt die in Chile einheimischen, von den Aerzten, dem Volke oder den einheimischen Indianern benutzten Pflanzen. Ein ausführliches Referat dieser Arbeit findet sich in der Apoth.-Zeitung 1890, 5, 224.

Selections from the Records of the Government of India, Revenue and Agricultural Department. By the Reporter on Economic Products, George Watt. (Auswahl aus den Verhandlungen der indischen Regierung, Abtheilung der Abgaben und der Landwirthschaft. Von dem Berichterstatter George Watt). Ueber den 1. Band und die ersten Hefte des 2. Bandes dieser Nachrichten über die Rohproducte Britisch Indien's berichtet F. A. Flückiger in der Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 784, 791.

Collin*) berichtet über eine *Sammlung persischer Drogen.* Man hat in Persien 9 Mannaarten, die als purgirende und pectorale unterschieden werden. Der ersteren sind 2, nämlich Terendjebine (Alhagimanna) von Hedysarum Alhagi L. (Chorasan u. Tebus) und Shire-Khesthe von Atraphaxis spinosa Hauskn., letzteres die Basis aller Fiebermedicinen der persischen Aerzte. Zu den pectoralen Mannaarten gehören 5 Sorten. Die als Guèze-elefi bezeichnete Eichenmanna bildet eine brüchige, grünliche, süsse und mehr oder weniger zusammenziehend schmeckende Masse, welche von den Blättern der auf den Gebirgen Kurdistans sehr verbreiteten Quercus Vallonea Kotschy gesammelt wird. Die Tamariskenmanna ist weiss und von sehr angenehmem Geschmack, sie führt den Namen Guèze-Rhoussar. Bide Keschte, die Manna von Scheriar stammt von Salix fragilis und findet wie die Tamariskenmanna besonders als Katarrhmittel Anwendung. Shekerre-Tighal heisst eine Manna, welche durch den Stich von Larinus maculatus an einem bisher noch unbestimmten Baume***) hervorgebracht wird; Skekere-el-vihre eine Manna der Blätter von Apocynum Syriacum; beide gelten als specifisch bei Engbrüstigkeit und Asthma.

Eine Uebersicht der *Arzneipflanzen von Alabama* giebt C. Mohr**). Aus dem sehr ausführlichen Aufsatz entnehmen wir, dass man eine Crassulacee, Penthorum sedoides L., sog. Virginia stone crop., zur Herstellung eines Fluidextractes benutzt, das als leicht adstringirendes und gleichzeitig einhüllendes Mittel gepriesen wird. Die Wurzel der Composite, Polymnia uvedalia L.,

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 102; Auszug Pharm.-Ztg. 1890, 35, 186.
**) Amer. Pharm. Rundschau 1890, 243 u. 275.
***) Nach Flückiger auf Echinopsarten.

Bärenklau, wird ebenfalls als Fluidextract bei rheumatischen Beschwerden gebraucht.

Von grösserem Interesse sind einige allgemeine Bemerkungen über die Gefährdung der Arzneipflanzen durch die Ausrottung der Wälder, die, wie in anderen Theilen der Union, so auch in Alabama Platz gegriffen hat. Alabama ist dadurch z. B. ganz der Hydrastis canadensis beraubt worden, die in dem Staate früher sehr häufig war. Hydrastis ist die in Amerika am meisten verbrauchte Arzneipflanze, werden doch in Cincinnati jährlich 40000 Pfund zu Fluidextract verarbeitet, den zweiten Platz nimmt Podophyllum ein mit 30000 Pfd., den dritten Caulophyllum thalictroides Michz. und Sanguinaria canadensis L. mit 10000 Pfd. Verbrauch in Cincinnati. Als Curiosum wird erwähnt, dass Anemone hepatica, die bei uns selbst aus der Volksmedicin verschwunden ist, in Amerika in auffallender Menge consumirt wird. Aus Statesville in Nordkarolina werden jährlich 35000 bis 40000 Pfund nach nördlichen Plätzen versendet.

Die in der Umgegend von Nizza während des Jahres 1889 zur *Parfümeriefabrikation cultivirten Blüthenpflanzen* lieferten folgenden Ertrag *):

Orangenblüthen	1800000	kg
Rosen	1200000	„
Veilchen	200000	„
Jasmin	180000	„
Tubarosen	80000	„
Cassien	30000	„
Reseda	20000	„

Chemisch-pharmakologische Untersuchungen über Pflanzenstoffe von Niederländisch Ostindien von M. Gresshoff **). Verfasser theilt in einem ausführlichen Berichte die Untersuchungen, welche er im chemisch-pharmakologischen Laboratorium des botanischen Gartens zu Buitenzorg über die Bestandtheile einer ganzen Zahl von ostindischen Pflanzen gemacht hat, mit. Obgleich er den heilkräftigen und giftigen Pflanzen seine besondere Aufmerksamkeit widmete, berücksichtigte er bei den chemischen Untersuchungen der indischen Pflanzenstoffe zumal die botanische Verwandtschaft der Gewächse. Die in diesem Berichte publicirten Untersuchungen sind keineswegs vollständig, sie können aber als Anfangspunkt für weitere genauere chemische und pharmakologische Untersuchungen dienen. Verfasser ist stets bereit, solche Untersuchungen von indischen Pflanzenstoffen zu unterstützen und seinen Fachgenossen mit den von ihm gemachten Erfahrungen Aufschluss zu geben.

I. Carica Papaya L. Die Blätter werden den Pferden vielfach zu fressen gegeben. Sie werden gebraucht als Heilmittel gegen Beri-beri, als Vermifugans und als Laxans. Verfasser fand als

*) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 654.
**) Mededeelingen nit's Lands Plantenteien te Batavia VII. 1890.

neuen Bestandtheil der Blätter ein leicht krystallisirbares und scharf charakterisirtes Alkaloïd, welches er Carpaïn nennt. Zur Darstellung dieses Alkaloïds extrahirt man die Blätter mit essigsäurehaltigem Alkohol und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Extractconsistenz ein. Die Extractmasse löst man in Wasser auf, filtrirt, schüttelt wiederholt mit Aether und präcipitirt alsdann mit Natriumcarbonat. Den Niederschlag löst man in Aether, beim Verdunsten desselben erhält man das Alkaloïd in prächtigen Krystallrosetten. Ausbeute 0,25 % der getrockneten jungen, 0,072 % der getrockneten alten Blätter. In dem frischen Milchsafte finden sich nur Spuren des Alkaloïds, ebenso in den Früchten, den Samen, der Stammrinde, dem Holze und der Wurzel. Das Carpaïn löst sich in saurem Wasser zu einer intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit (noch deutlich wahrnehmbar in einer Verdünnung von 1 : 100000), in welcher die allgemeinen Alkaloïdreagentien Niederschläge verursachen. Durch Kalilauge wird es aus seiner Lösung wieder abgeschieden. Carpaïn krystallisirt in schneeweissen, glänzenden Krystallnadeln und liefert krystallisirbare Salze. Es schmilzt bei 115 ° C. und sublimirt zum Theil bei höherer Temperatur. Es wirkt hauptsächlich auf das Herz. Die toxische Dosis ist ziemlich gross; die letale Dosis beträgt für eine Kröte (Bufo melanostictus Schneid.) 10 bis 15 mg, für ein Huhn von 500 g 200 mg. Das Material für die Gewinnung dieses Alkaloïds ist leicht und in reichlicher Menge zu erhalten.

II. Niederländisch-indische Leguminosen. 1. Derris elliptica, Benth. Den wirksamen Bestandtheil nennt Verfasser Derrid, einen Stoff, welcher sehr schwer in reinem Zustande zu erhalten ist, da er hartnäckig von Derrisroth, dem Phlobaphen von Derrisgerbsäure, begleitet wird. Zur Darstellung des Derrids deplacirt man die pulverisirte Wurzelrinde mit kaltem Wasser, bis es farblos abläuft und mit Eisenchlorid nur eine schwache Tanninreaction giebt. Der Rückstand wird ausgepresst, vorsichtig getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Man fügt alsdann $^1/_5$ Volumen Wasser hinzu und destillirt ab. Es bleibt eine milchartige Flüssigkeit zurück, auf dem Boden findet sich das geschmolzene, noch unreine Derrid. Nach Abkühlung kann man es pulverisiren und erhält alsdann eine Ausbeute von 5,4 %. Dieses Pulver kann man durch Abwaschen mit verdünntem Alkohol (50 %igem), mit Kalilauge ($^1/_2$ %iger) u. s. w. reinigen. Sehr schwierig ist es aber, das Derrid vollkommen rein und farblos zu erhalten. Derrid ist ein ziemlich resistenter Stoff. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in absolutem Alkohol, Chloroform, Amylalkohol und Essigsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit Wasser eine Emulsion. Derrid schmilzt in siedendem Wasser, destillirt für einen kleinen Theil mit dem Wasserdampf über und riecht nach Cumarin. Das Rohderrid schmilzt bei 65 ° C., erleidet bei 160 ° C. eine Zersetzung und verkohlt bei höherer Temperatur unter heftigem Aufbrausen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure und ein wenig Protocatechusäure. Es ist stickstofffrei. Derrid ist ein seltsam starkes Gift für Fische. Für viele andere Thiere ist es dem Anschein nach wirkungslos. Es scheint in dem Pfeilgifte von Borneo (Siren) vorzukommen. Der Geschmack ist betäubend und erinnert an Cocaïn, es verursacht am Gaumen ein eigenthümliches Gefühl der Kälte. 2. Pachyrhizus angulatus Rich. Verfasser nennt den wirksamen Bestandtheil Pachyrhizid, einen wachsartigen, goldgelben Stoff. Zur Darstellung percolirt man die pulverisirten Samen mit Alkohol von 95 % und destillirt von den vereinigten Percolaten den Alkohol ab. Auf dem Boden findet sich eine geschmolzene Masse, welche nach Abkühlung zerrieben und alsdann gereinigt wird wie das Derrid. Pachyrhizid ist schwer löslich in Wasser, löslich in 5 Theilen siedenden absoluten Alkohols, weit schwerer in kaltem, wenig in verdünntem Alkohol. Der Geschmack ist nur schwach bitter ebenso wie Derrid, doch weniger intensiv und nicht aromatisch. Es enthält keinen Stickstoff. Die alkoholische Lösung hat eine schwach saure Reaction. Bei 62 ° C. wird es weich, bei 65 ° C. ist es geschmolzen. Das Pachyrhizid ist sehr giftig für Fische. Die Samen der Pflanze stehen im Rufe, eine betäubende Wirkung auszuüben. 3. Sophora tomentosa L. hat in der inländischen Heilkunde eine grosse Rolle gespielt. Aus den Samen erhält man nach der Stass-Otto'schen Methode ein Alkaloïd. Die Ausbeute ist gering. Die Blätter sind nur wenig giftig. 4. Erythrina (Stenotropis) Broteroi, Hssk. Die Rinde enthält einen bedeutenden Gehalt an Alkaloïd von einem scharfen, bitteren Geschmacke und ist giftig. 20 mg verursachten bei einem Huhne heftige Intoxicationserscheinungen. Das Sulfat ist leicht krystallisirbar. Die Blätter enthalten nur wenig Alkaloïd. 5. Cassia glauca Lam. enthält in den Samen ein Glykosid, das bei Spaltung Chrysophansäure liefert. Bei einer vorsichtigen Verdunstung der Lösung in Eisessig bleibt es in goldgelben Nadeln zurück, welche sich mit rother Farbe in Ammonflüssigkeit lösen. Schwefelsäure löst es mit orangerother Farbe, nach Zusatz von Wasser wird es aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder abgeschieden. 6. Crotalaria retusa L. enthält in den Samen eine Spur von Alkaloïd. Die Blätter enthalten Indican. C. striata enthält ziemlich viel Alkaloïd, welches für Kröten giftig ist und lähmend wirkt. (Vielleicht ist dieses Alkaloïd identisch mit Cytisin, dem giftigen Bestandtheile von Cytisus Laburnum, das auch lähmend wirkt. Die beiden Stammpflanzen, Crotalaria und Cytisus, gehören zu den Genisteen. B.) 7. Millettia atropurpurea, Benth. Die Samen enthalten kein Alkaloïd. Der wirksame Bestandtheil ist zweifelsohne Saponin. 8. Acacia tenerrima, Jungh. Die Rinde enthält ein wenig Alkaloïd. Es schmeckt intensiv bitter und ist sehr giftig. Die letale Dosis für eine Kröte beträgt 3 mg. Es verursacht eine Steigerung der Erregbarkeit und eine Verlangsamung der Herzwirkung. Dieses Alkaloïd ist die erste Pflanzenbase, die aus einer zu den Acaciaceen gehörenden

Pflanze abgeschieden ist. 9. Albizzia Saponaria, Bl. Eine Abkochung der Samen ist sehr giftig für Fische. Die Rinde enthält viel Saponin, Spuren eines Alkaloïds und ein harzartiges Glykosid. Die Blätter enthalten einen Stoff, der in vielen Eigenschaften mit Cathartinsäure übereinstimmt. 10. Pithecolobium, Endl. P. bigeminum, Mart. Der Alkaloïdgehalt der lufttrockenen Rinde beträgt 0,8 %, während die meisten anderen Pithecolobien nur sehr wenig Alkaloïd enthalten. Verfasser hat das Alkaloïd noch nicht in reinem Zustande dargestellt, er erhielt es als eine dickflüssige, ölige Flüssigkeit. Die Salze dagegen sind krystallinisch. Die wässerige selbst sehr verdünnte Lösung schäumt beim Schütteln stark. Der Geschmack ist scharf und brennend, nicht bitter. Das Alkaloïd ist sehr giftig, die letale Dosis für eine Kröte ist 3 mg, für ein Huhn kleiner als 20 mg. Es ist ein Herzgift. P. Saman, Benth. In der Rinde findet sich ein Alkaloïd, welches als eine narkotisch riechende, braune, ölige, dickflüssige Masse gewonnen wurde, die mit Essigsäure krystallinisch wurde. Die schwach trübe Lösung des Alkaloïds trübt sich stärker bei Erwärmung. Es ist aber nicht flüchtig wie das Coniin. Die verdünnte wässerige Lösung schäumt stark. Wahrscheinlich ist dieses Alkaloïd identisch mit dem vorigen. In Pithecolobium lobolatum, Benth., P. unguis Cati Benth., P. hymenaeaefolium, Benth., P. umbellatum, Benth., β-moniliferum und P. fasciculatum, Benth. fand Verfasser in der Rinde oder in den Blättern Spuren eines Alkaloïds. Die letzte Pflanze enthält ausserdem in der Rinde ein aromatisches, bitteres, harzartiges Glykosid. In P. clypearia, Benth., konnte kein Alkaloïd nachgewiesen werden.

III. Niederländisch-indische alkaloïdhaltige Apocyneen. 1. Melodinus laevigatus Bl. Aus der Rinde erhielt Verfasser nach der Stass-Otto'schen Methode 0,6 % eines Alkaloïds mit charakteristischen chemischen Reactionen. Durch einen Tropfen Salpetersäure wird es schnell vorübergehend blau gefärbt, danach grün und endlich orangegelb. Diese Reaction wird noch schöner hervorgebracht durch Schwefelsäure mit schwachen Oxydantien. Der Gehalt beträgt in den Samen 0,8—1 %, in den Blättern 0,05 %. Das Alkaloïd ist ein Herzgift, 8 mg tödtet eine Kröte. 2. Rauwolfia canescens W., Cyrtosiphonia spectabilis Miq. und C. madurensis T. und B. enthalten in der Rinde ein Alkaloïd. 3. Ophioxylon serpentinum L. u. O. trifoliatum Gaertn. enthalten ein Alkaloïd, das durch Salpetersäure sogleich prachtvoll intensiv roth gefärbt wird. Die Farbe erblasst allmälig und geht in grün über. Schwefelsäure mit schwachen Oxydantien giebt die nämliche Reaction. Die Reaction kann mit gutem Erfolge als mikrochemische Reaction zur Unterscheidung der Wurzel von Ophioxylon von anderen Wurzeln und zu der Kenntniss der Localisation des Alkaloïds in der Wurzel angewendet werden. Wefers Bettink fand zur Zeit in Ophioxylon serpentinum einen krystallinischen Stoff. Nach Verfasser hat W. B. aber nicht die Wurzel von O. serpentinum, sondern die Wurzel von Plumbago

rosea L. in Händen gehabt, und war der von ihm gefundene Stoff das Plumbagin von Dulong. 4. Hunteria corymbosa, Roxb. In der Rinde (0,3 %) und in den Blättern findet sich ein Alkaloïd, dessen Salze krystallinisch sind. Schwefelsäure mit schwachen Oxydantien färbt es prächtig violett. Es hat einen scharfen, bitteren Geschmack und ist sehr giftig. Der Milchsaft ist nicht giftig. 5. Pseudochrosia glomerata Bl. Die Rinde enthält viel Alkaloïd, auch in den Blättern wird es gefunden. Es ist krystallinisch und giftig, 6 mg tödten eine Kröte. 6. Lactaria acuminata T. und B., L. Ackeringae T. und B. und L. coccinea T. und B. enthalten ein Alkaloïd. Es ist ein Herzgift von mässiger Stärke, die letale Dosis für eine Kröte beträgt 6 mg. Die zweite Pflanze enthält ausserdem ein zweites Alkaloïd. Bleckeria (Lactaria) kalocarpa Hsskl. Die Samen und Blätter enthalten nur wenig, die Rinde enthält 1,2 % Alkaloïd. 7. Kopsia flavida Bl. Die Rinde und die Blätter enthalten ein giftiges Alkaloïd (letale Dosis für eine Kröte 10 mg). Die Samen enthalten 1,85 %, und ist es hieraus leicht in reinem Zustande zu gewinnen. Calicarpium Roxburghii Don und C. albiflorum T. und B. Die Rinde enthält ziemlich viel Alkaloïd, welches in Farbereactionen einigermaassen mit dem Ophioxylonalkaloïd übereinstimmt, in toxischen Eigenschaften sich jedoch davon unterscheidet. Der Geschmack ist schwach bitter. Es ist sehr giftig und verursacht Tetanus, indem die anderen Apocyneenalkaloïde mehr lähmend wirken. Die Samen enthalten 1,7 %. Auch C. albiflorum enthält in den Blättern ziemlich viel Alkaloïd. 8. Vinca rosea L. Aus der Rinde und den Blättern erhielt Verfasser nach der Stass-Otto'schen Methode ein festes Alkaloïd, ohne charakteristische Farbenreactionen. Eine Untersuchung der europäischen Vincaarten wäre sehr erwünscht. 9. Blaberopus villosus Miq. Die frischen Blätter enthalten 1,1 %, die getrockneten Blätter 0,4 % Alkaloïd. 10. Orchipeda foetida Bl. Die Rinde enthält 0,15 %, die Fruchtschale 0,25 %, die Samen nur Spuren eines scharfen und bitteren Alkaloïds. 11. Tabernaemontana sphaerocarpa Bl. enthält in den getrockneten Blättern 0,2 %, in den Samen 0,11 % und in der Rinde 0,5 % eines amorphen Alkaloïds, das am besten nach der Kalkpetroleummethode daraus gewonnen wird. Es wirkt lähmend und zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit Buxin. 300 mg erzeugen bei einem Hunde, wenn per os gegeben, nur eine geringe Intoxication. Auch T. Wallichiana Stend. ist alkaloïdhaltig. 12. Cercocoma macrantha T. u. B. enthält in den Blättern und in der Rinde (0,12 %) ein giftiges Alkaloïd. 13. Chonemorphia macrophylla Don enthält in der Rinde (0,15 %) und in den Blättern (0,05 %) ein krystallinisches, bitteres und giftiges Alkaloïd. Die letale Dosis für eine Kröte beträgt 3 bis 4 mg. Bei den Apocyneen kommt sehr mannigfaltig als Bestandtheil ein fluorescirender Stoff vor, der das Alkaloïd sehr hartnäckig begleitet und die Reinigung desselben sehr erschwert. Es kann in

wohlgebildeten braungelben Krystallplättchen erhalten werden und ist alkaloïdischer Natur.

IV. Cerbera Odollam Hamilt. Zur Darstellung des giftigen Bestandtheils, des Cerberins, vermischt man das alkoholische Extract der Samenkörner, welches einen Theil des nicht giftigen, fetten Oeles enthält, mit Wasser und schüttelt diese Flüssigkeit wiederholt mit Petroleumäther zur Entfernung des fetten Oeles aus. Ein kleiner Theil des Giftes wird von dem Petroleumäther aufgenommen. Alsdann schüttelt man die Flüssigkeit mit Chloroform aus. Beim Verdunsten des Chloroforms erhält man einen schwach gelben, krystallinischen Rückstand, welcher durch Lösung in Alkohol und Filtrirung durch Kohle gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 0,6 bis 1 %. Ausserdem erhielt Verfasser noch einen bitteren Stoff, welchen er Odollin zu nennen vorschlägt, er wird durch Ausschüttelung mit Amylalkohol erhalten. Das Odollin ist leicht löslich in Wasser und unterscheidet sich dadurch vom Cerberin. Die Samen und deren Tinctur färben sich bald braun bis schwarz. Diese schwarzen Verunreinigungen sind wahrscheinlich Zersetzungsproducte des Cerberins. Die Krystalle schmelzen bei 165° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur mit russender Flamme verbrennt. Das Cerberin ist äusserst schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Chloroform, Aether (1 : 80) und absolutem Alkohol. Es ist kein Glykosid und enthält keinen Stickstoff. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird es gelblich-grün. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich erst schön braunroth, welche Farbe bald verbleicht und in violett übergeht. Salzsäure und Salpetersäure lösen es farblos auf. Fröhde'sches Reagens löst das Cerberin mit brauner Farbe; allmälig geht die Färbung in schmutziges Grün über. Der Geschmack ist scharf, etwas bitter, im Schlunde kratzend. Es ist ein starkes Herzgift. Ebenso wie das Odollin kommt es ausschliesslich in den Samenkernen vor, die übrigen Theile der Pflanze, auch das Oel sind nicht giftig. Cerberin kommt in mancher Hinsicht mit Tanghinin (Arnaud) überein, ist aber damit nicht identisch. Auch mit Thevetosin und Thevetin hat es viel Uebereinstimmung. Es sind alles Herzgifte, welche jedoch nicht identisch sind und einer genauen physiologischen Untersuchung sehr bedürfen.

V. Lauro-tetanin, der wirksame Bestandtheil einiger Lauraceen. Bis jetzt ist über das Vorkommen von Alkaloïden in dieser Pflanzenfamilie noch wenig bekannt. In Nektandra Rodiaei Schomb. hat man ein Alkaloïd gefunden: Bébéerin (= Buxin?). Viele Lauraceen sind nach Verfasser alkaloïdhaltig. Er fand in vielen Pflanzen dieser Familie ein bestimmtes Alkaloïd, bald allein, bald zusammen mit anderen Alkaloïden. Es ist krystallinisch und verursacht Tetanus. Verfasser giebt ihm daher den Namen Laurotetanin. 1. Litsaea chrysocoma Bl. Die Stammrinde enthält 1 % des Alkaloïds Lauro-tetanin. Es ist anfangs amorph, wird aber

im Exsiccator nach Verlaufe einiger Tage krystallinisch. Fröhdesches Reagens löst es mit indigoblauer Farbe. Fügt man alsdann etwas Wasser hinzu, so geht die Färbung in eine gelbe über. Erdmann'sches Reagens färbt es anfangs blau, danach braun. Enthält die Schwefelsäure etwas mehr Salpetersäure, so wird die Farbe unmittelbar schön rothbraun. Salpetersäure färbt es schmutzig braun. Lauro-tetanin löst sich in einer überschüssigen Menge Kalilauge. 2 bis 3 mg verursachen bei einer Kröte heftigen Tetanus, wie bei Strychninvergiftung. Lauro-tetanin wirkt auf das Rückenmark. Die Letalität ist im Verhältnisse zur Toxität nur gering. Bei Hühnern wird die Athmung langsam und schwer, das Thier geht wankend mit den Beinen weit aus einander, bald treten heftige Krämpfe auf. Ein Huhn von 1250 g war nach Einspritzung von 30 mg bald wieder hergestellt, ein anderes von 500 g starb nach Einspritzung von 15 mg nach Verlauf von zwanzig Minuten. Auch in vielen anderen Lauraceen fand Verfasser ein Alkaloïd, das Tetanus verursacht und sehr wahrscheinlich identisch ist mit Lauro-tetanin, namentlich in Litsaea javanica Bl. (in der Stammrinde 0,1 %), L. Catifolia Bl., Tetranthera citrata Nees (in den Blättern 0,05 %, in der Stammrinde 0,4 %, in den Früchten 0,1 %), T. amara Nees (in der Stammrinde 0,2 %), T. lucida Hsskl. (in der Wurzelrinde 0,1 %), T. intermedia Bl. (in der Rinde 0,1 %), Notaphoebe umbelliflora Bl. (in der Astrinde 0,1 %), Aperula species Hort. Bog. (in der Astrinde 0,1 %), Actinodaphne procera Nees (in der Stammrinde 0,4 %). Das Alkaloïd von Haasia firma Bl. und H. squarrosa L. und M. ist wahrscheinlich kein Lauro-tetanin. Verfasser untersuchte noch einige andere Pflanzenfamilien, welche mit den Lauraceen verwandt sind, auf Lauro-tetanin. 1. Hernandia sonora L. enthält ein Alkaloïd, das schwierig in reinem Zustande darzustellen ist, da es sehr leicht zersetzt wird. Es ist giftig, bitter und nicht identisch mit Lauro-tetanin. H. ovigera L. enthält nur wenig Alkaloïd, das lähmend wirkt und daher kein Lauro-tetanin ist. 2. Illegera pulchra Bl. enthält in der Rinde der Aeste ein Alkaloïd, das wahrscheinlich identisch mit Lauro-tetanin ist. 3. Cyrocarpus asiaticus Wlld. enthält in der Rinde der Aeste ein für Kröten lähmendes Alkaloïd. 4. Cassytha filiformis L. enthält wahrscheinlich Lauro-tetanin.

VI. Niederländisch-indische blausäurehaltige Pflanzen. A. Amygdalinhaltige Pflanzen. 1. Gymnema latifolium Wall. (Familie der Asclepidiaceen). Durch Destillation der frischen Blätter mit verdünnter Schwefelsäure wurde nur sehr wenig Blausäure erhalten. Wenn aber ein einen Monat altes Blattpulver mit Wasser destillirt wurde, so konnte im Destillate eine bedeutende Menge Blausäure und gleichzeitig Bittermandelöl nachgewiesen werden. In den frischen Blättern findet sich nämlich Laurocerasin (amorphes Amygdalin), welches aber nicht von einem für die Spaltung nöthigen Enzyme begleitet wird. In den an der Luft getrockneten Blättern wird die Spaltung

vielleicht durch niedere Organismen veranlasst. Frische Blätter geben beim Destilliren wohl Blausäure, wenn ein Ferment, z. B. Emulsin hinzugefügt wird. 2. Pygeum parviflorum T. und B. und P. latifolium Miq. (Familie der Amygdaleen). Die Rinde enthält Laurocerasin. Beim Destilliren mit Wasser entsteht 0,02 % Blausäure und Benzaldehyd. B. Nicht amygdalinhaltige Pflanzen. 3. Lasia Lour. (Familie der Aroideen). Beim Destilliren liefert diese Pflanze Blausäure, jedoch kein Bittermandelöl. Die Pflanze enthält nämlich kein Amygdalin, sondern freie oder sehr schwach gebundene Blausäure. Durch Trocknen vermindert sich der Gehalt an Blausäure natürlich sehr. Auch in vielen anderen Aroideen fand Verfasser freie Blausäure, namentlich in L. Zollingeri Schott, in den Blättern von L. heterophylla Schott, in den Kolben von Cyrtosperma Merkusii (nicht in der Wurzel), in den Blättern von C. lasioides. Er fand keine Blausäure in Amorphophallus campanulatus Bl. und in vielen Homalonemaspecies. 4. Pangium edule Reinw. In den Samenkernen, in den frischen und getrockneten Blättern, in der Stammrinde findet sich freie oder äusserst schwach gebundene Blausäure. Amygdalin ist abwesend. Zur Gewinnung der Blausäure ist eine vorherige Digestion oder Zufügung einer Säure unnöthig. Wahrscheinlich ist die Blausäure gebunden an einen reducirenden Stoff, wahrscheinlich einen Zucker. Ein in der Kälte bereiteter Aufguss der Samen giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat einen Silberspiegel. Die jungen Blätter liefern 0,34 % Blausäure. Ein ganzer Baum enthält nach Schätzung wenigstens 350 g Blausäure. Hydnocarpus inebrians Vahl und H. alpinus W. enthalten keine Blausäure und kein Amygdalin.

Nutzpflanzen Brasiliens von Th. Peckolt *). Bekanntlich veröffentlicht der Verfasser seit Beginn des Jahres 1888 fortlaufend in der „Amerikanischen Pharmaceutischen Rundschau" eine werthvolle und sehr lehrreiche Arbeit über die Nutzpflanzen Brasiliens. Der grösste Theil der bis jetzt erschienenen Abhandlungen umfasst die Palmen; das Novemberheft 1889 der genannten Zeitschrift bringt den Schluss dieses Abschnittes. Ausführlich beschrieben werden in der letzten Veröffentlichung folgende Palmengattungen: Calyptronoma (C. robusta Trail.); Leopoldinia (L. Piassaba Wallace, L. pulchra Mart., L. major Wallace); Manicaria (M. saccifera Gaertn.); Hyospathe (H. elegans Mart.); Kunthia (K. montana H. u. B.); Iriartea (I. ventricosa Mart., I. exorhiza Mart., I. setigera Mart.); Copernicia (C. cerifera Mart.); Trithrinax (T. brasiliensis Mart., T. schizophylla Dr.); Acanthorrhiza (A. Chuco Dr.). Besonders eingehend beschrieben und abgebildet ist die das Carnaubawachs liefernde Copernicia cerifera Mart. Aus dem Marke des Stammes wird ein Stärkemehl bereitet, welches sich chemisch wie das Stärkemehl aus Cycas revoluta verhält und in welchem Verfasser 89,8 reines Stärkemehl, 8,5 Feuchtigkeit, 0,75 Asche und 0,9

*) Amer. Pharm. Rundschau 1889, 5, 261.

Faserstoff fand. Weiterhin hat Peckolt die trockenen, glänzenden schwarzen Früchte analysirt und in den Samenkernen 8 % grünes festes Oel, 6,172 Harz, 5,143 rothen Farbstoff und 12,857 Feuchtigkeit gefunden. Die Wurzel wird von den Indianern hauptsächlich zur Aschenbereitung benutzt, woraus durch Auslaugen ein unser Kochsalz ersetzendes Salz hergestellt wird. Bezüglich weiterer Mittheilungen, so u. a. über die Gewinnung des Carnaubawachses, muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Nach einem Artikel von Bar. H. Eggers *) über die *neuen Gewürzinseln* ist auf der Insel Grenada der Cacaobaum mit grossem Erfolg cultivirt. Seit 10—15 Jahren ist dann auch mit Energie der Anbau von Muscatnussbäumen in Angriff genommen, und das Beispiel der Besitzer der Hauptplantage Bebadera, auf welcher 100 ha mit Myristica fragrans bepflanzt sind, hat auch auf die Nachbarinseln Trinidad, Tabago, St. Vincent und St. Lucia anregend gewirkt. 1888 exportirte Grenada 67350 kg Muscatnüsse. Ausserdem zieht man auf Grenada auch noch Gewürznelken und Cardamomen, neuerdings auch Pfeffer. Die Anlage eines botanischen Gartens auf der Insel in der Nähe der Stadt St. George wird vermuthlich noch mehr fördernd auf analoge Culturen wirken.

Holmes **) berichtet über die folgenden *ostindischen Drogen.* Die Blätter von Clerodendron infortunatum L. und Cl. inerme R. Br. (Verbenaceen), enthalten nach Hooper Chirettin und Opheliasäure. Die Blätter von Cl. infortunatum, die als Tonicum, Wechselfiebermittel und Wurmmittel in Ansehen stehen, sind herzförmig bis eiförmig, 8—10 Zoll lang, am Grunde 7—8 Zoll breit, haarig und am Rande gezähnt; diejenigen von Ch. inerme sind glatt, auf beiden Seiten getüpfelt, und nur 1—2 Zoll lang und von ovaler Form.

Harz von Gundelia Tournefortii wird als Brechmittel, die Blätter von Indigofera Nil und I. linifolia und das Pulver von Agaricus esculentus werden als Wurmmittel angewandt. Die Rinde von Myrica sapida Wall. dient als Ersatzmittel unseres Mutterkorns; das hauptsächlichste Gewürz für Getränke bildet Ocymum album L. Als Aphrodisiaca gelten die Samen von Abrus precatorius, Onobrychis sativa, Calamintha officinalis Moench und Xanthoxylum piperitum; als Abortiva die Blätter von Ruta silvestris Mill., Vesicaria gnaphalioides, die Samen von Lupinus albus und Medicago sativa, sowie die Knollen von Narcissus Tazetta.

Eine zweckmässige Conservirungsmethode getrockneter Pflanzen von C. O. Harz ***). Verfasser bedient sich seit ca. 10 Jahren eines ziemlich einfachen Verfahrens, um getrocknete Pflanzen zu

*) Potonié, Naturwissenschaftl. Wochenschrift 1890, No. 13, d. Pharm.-Zeitung 1890, 35, 240.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, p. 660.
***) d. Bot. Centralbl. 1890, 37, 74.

conserviren. Die Methode ist einem jeden zu empfehlen, der sich nicht grosser passender Schränke oder sonstiger besserer Vorrichtungen zum Aufbewahren seiner Sammlungen bedienen kann.

Es werden nach Verfasser zum Aufbewahren der Pflanzen rechteckige Blechschachteln aus gewöhnlichem Weissblech benutzt; dieselben müssen einen möglichst gut anschliessenden Deckel (selbstverständlich aus derselben Substanz hergestellt) besitzen, welcher mit 6 bis 10 cm hohem Rande übergreift. Man bedient sich zweckmässig dreier verschiedener Grössen der Blechschachteln:

No. I 45 cm lang, 30 cm breit, 25 cm hoch.
„ II 39 „ „ 24 „ „ 30 „ „
„ III 30 „ „ 21 „ „ 15 „ „

Die Grösse I verwendet Verfasser für Gefässpflanzen, die Grösse II für Boleti, die meisten Agaricinen, für grössere Algen, Moose u. dergl., die Nummer III für kleinere Objecte, z. B. für viele Polypori, kleine Agaricinen, überhaupt kleinere Pilze u. s. w.

So aufbewahrt, kann man die Pflanzensammlung überall bequem aufstellen; Staub, Insekten u. dergl. vermögen nicht einzudringen. Auch die Feuchtigkeit wirkt auf sie nicht leicht ein. Nur dürfen die Objecte nicht im feuchten Zustande eingereiht werden. Frisch getrocknete oder frisch aufgeklebte Pilze lässt Verfasser z. B. 8 bis 14 Tage zwischen Papier locker gehäuft in einem trockenen Zimmer liegen, ehe sie in den Blechbehälter kommen. Die Gefässpflanzen, welche während des Sommersemesters gesammelt wurden, bleiben in derselben Weise bis zum Herbste lose zwischen Papier und Pappendeckel liegen; an und für sich sehr trockene Pflanzen, wie holzige Polypori, Lenzites u. s. w., werden unbedingt sofort untergebracht.

Bei den selbst gesammelten, wie bei den von anderwärts erhaltenen Pflanzen braucht nach Verfasser vor dem Einreihen in die Sammlung nicht darauf geachtet zu werden, ob sie durch Insectenfrass leiden, da das folgende Verfahren gegen alle derartigen weiteren Beschädigungen schützt. Es befindet sich nämlich in den Blechbehältern je eine Probierröhre (sog. Reagensglas), in welche nach jeder Einreihung neuer Pflanzen ca. 20 bis 30 cc Schwefelkohlenstoff gebracht werden. Man verschliesst sofort mit dem Deckel und stellt die Pflanzenschachtel wieder an ihren gewohnten Ort. Befanden sich Eier oder Larven irgend eines Thieres an den Pflanzen, so werden sie nach 1 bis 3 Tagen durch die entweichenden Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs sicher getödtet. Man kann die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs etwas verstärken, indem man die ihn enthaltende Probierröhre mit einem Wattepfropf locker verschliesst. Hierbei entweicht der Schwefelkohlenstoff etwas langsamer und der Luftraum im Innern des Blechbehälters bleibt 8 bis 10 Tage lang mit dessen Dämpfen bereichert.

Einen in vieler Beziehung interessanten Vortrag hat Umney *)

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 992.

in der School of Pharmacy Students Association über die *Art des Imports von Drogen in London* gehalten, in welchem er namentlich die Herkunft und die Verpackungsart der hauptsächlichsten Arzneiwaaren in alphabetischer Ordnung vorführt.

Bonnier*) hat Studien angestellt über den *Einfluss des Höhenklimas auf die Function der Pflanzen.* Die zu Chamounix und Cadéac (Pyrenäen) angestellten Versuche zeigen, dass die Assimilation des Chlorophylls bei den Höhenpflanzen eine weit regere ist, als bei den Pflanzen der Niederungen und erstere weit mehr Kohlensäure zersetzen und Sauerstoff frei machen als letztere. Es ist damit die Erklärung gegeben, dass die Höhenpflanzen relativ weit mehr Zucker, Amylum, ätherische Oele, Pigment, Alkaloïde u. s. w. enthalten wie Pflanzen der Ebene, da diese Stoffe zur Assimilation des Chlorophylls in Beziehung stehen.

Ueber die Verbreitung des Dulcits im Pflanzenreiche hat Barodin**) Untersuchungen angestellt. Dulcit ist ausser in Melampyrum nemorosum und pratense auch in M. sylvaticum und 4 anderen Species von Melampyrum, in 11 Species von Evonymus, 3 von Celastrus und 1 von Schaefferia vorhanden, findet sich dagegen (entgegen den früheren Angaben von Eichler) in Rhinanthus crista galli und Scrophularia nodosa nicht.

Beiträge zur Kenntniss der Aleuronkörner von Franz Lüdtke***). Nach einer geschichtlichen Einleitung der über diesen Gegenstand bekannten Thatsachen giebt der Verfasser die Ergebnisse der Untersuchungen folgender Punkte:

1. Verhalten der Aleuronkörner gegen Reagentien.
2. Vergleichende Untersuchung der morphologischen Verhältnisse der Aleuronkörner nach Pflanzenfamilien.
3. Das Verhalten der Aleuronkörner beim Einquellen der Samen in Wasser.
4. Entwickelung der Aleuronkörner beim Reifen der Samen.
5. Auflösen der Aleuronkörner beim Keimen der Samen.

Der Arbeit sind die von Tschirch in seiner angewandten Pflanzenanatomie (Wien, 1889, p. 41 ff.) benutzten Bezeichnungen zu Grunde gelegt:

1. Die Membran.
2. Die Grundsubstanz.
3. Die Einschlüsse.
   a) Proteïn-Krystalloïde.
   b) Globoïde.
   c) Kalkoxalatkrystalle.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen findet der Verfasser entgegen der Ansicht Pfeffer's, dass die Membran in verdünnter Kalilauge leicht löslich ist, so dass man ihre morphologische Structur nur schwer erkennen kann. Der Verfasser verwendet

*) Compt. rend. CXI, 9, 377.
**) Rev. des Sc. de Petersb. 1890, 26, 55, durch Pharm.-Ztg. 1890, 35, 807.
***) Pringheim's Jahrbüch. f. wissensch. Botanik 1889, XXI.

daher Wasser von 100°, eine 1 %ige Osmiumsäurelösung oder Kalkwasser, wodurch gleichzeitig die sogenannte Oberflächensculpturirung der Aleuronkörner erkannt wird als eine Folge des festen Anschmiegens der Membran an die meist durch Austrocknen contrahirte Grundsubstanz. Durch Wasseraufnahme der Grundsubstanz verschwinden die Vertiefungen der Oberfläche, und die Membran wird vollständig straff und glatt gespannt. — Zur Lösung der Grundsubstanz verwendet der Verfasser eine gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natrium, in welcher die Grundsubstanz der von ihm untersuchten Aleuronkörner ausnahmslos gelöst wurde. Zur Fixirung der Grundsubstanz verwendet Lüdtke an Stelle des von Pfeffer empfohlenen, mit vielen Nachtheilen behafteten 20 %igen Sublimatalkohols reinen absoluten Alkohol, welcher die Fähigkeit besitzt, nicht allein die Grundsubstanz zu härten, sondern auch zur Aufhellung der Schnitte durch Lösung des fetten Oeles wesentlich beiträgt, ohne das natürliche Aussehen oder die Reactionsfähigkeit der Grundsubstanz zu verändern. — Von den Einschlüssen der Aleuronkörner lassen sich die morphologischen Verhältnisse der Krystalloïde am besten in Kalkwasser erforschen, welches weniger schnell lösend wirkt als die bisher zu diesen Zwecken übliche verdünnte Kalilauge. Die Krystalloïde erwiesen sich in einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natrium vollständig unlöslich, während die Globoïde darin nach kürzerer oder längerer Zeit löslich waren.

Mit Hülfe dieser Reagentien konnte nun das Studium der morphologischen Verhältnisse der Aleuronkörner in den verschiedenen Pflanzenfamilien rationell begonnen werden. Wohl hatte man ja früher schon bei Untersuchungen in Oel für die Verschiedenartigkeit der Aleuronkörner nach Form der Körner und der Gruppirung der Einschlüsse charakteristische Merkmale gefunden, aber der Werth dieser Unterschiede für die Diagnose blieb so lange ein zweifelhafter, als nicht die charakteristischen Typen der Aleuronkörner für die einzelnen Pflanzenfamilien bestimmt waren. Nach dem bis jetzt vom Verfasser untersuchten Material ordnet er die Aleuronkörner nach vier Typen: 1. Gramineentypus, 2. Leguminosentypus, 3. Umbelliferentypus, 4. Euphorbiaceentypus.

Die Aleuronkörner der Gramineen sind sehr klein, polyedrisch, einschlussfrei und finden sich zum grössten Theile in den sog. Kleberzellen. Das Scutellum enthält in den meisten Fällen frei im Zellinhalt liegende, kugelige, mit ausserordentlich kleinen, zahlreichen Globoïden erfüllte Aleuronkörner. Eine ähnliche Doppelform und Beschränkung der Aleuronkörner hat der Verfasser bei den Cyperaceen aufgefunden. Es wird hierdurch die Ansicht von Tschirch, dass der dem Keimling (im engeren Sinne) anliegende Theil des Embryos ein Saugorgan sei, durch einen weiteren Beweis erhärtet.

Die Aleuronkörner des Leguminosentypus besitzen entweder eine regelmässige Kugelgestalt oder sie sind durch gegenseitigen

Druck eckig und kantig. Sie enthalten als Einschlüsse sehr kleine zahlreiche Globoïde. Dieser Typus ist vertreten in den Papilionaceen, Caesalpiniaceen, Cruciferen, Liliaceen, Boragineen, Tiliaceen, Apocyneen, Palmen, Strychnaceen, Ranunculaceen und einigen Compositen.

Bei den Umbelliferen sind stets zwei Arten von Aleuronkörnern vorhanden, globoïdführende und krystallführende. Sie sind fast regelmässig kugelig und jede der beiden Arten auf bestimmte Zellreihen beschränkt, eine strenge Localisirung, welche selten unterbrochen wird. Krystalloïde sind ausserordentlich selten. Der Verfasser fand dieselben nur bei Aethusa, Coriandrum und Oenanthe. Nach diesem Typus gebaut sind die Aleuronkörner von Vitis, diejenigen vieler Compositen und einiger Ranunculaceen.

Der Euphorbiaceentypus ist charakterisirt durch sehr schön ausgebildete Krystalloïde, welche stets von Globoïden und sehr häufig auch von Krystallen, als Einschlüsse der Globoïde, begleitet sind. Nach diesem Typus sind die Aleuronkörner vieler Familien, so der Palmen, Cupressineen, Abietineen, Artocarpeen, Cannabineen, Myristicaceen, Linaceen, Aurantiaceen, Euphorbiaceen, Roseen, Solanaceen, Labiaten, Cucurbitaceen etc. gebaut. — Trotzdem der Typus bei allen diesen Familien wiederkehrt, zeigt doch jede wiederum ihre besonderen Eigenthümlichkeiten.

Als Objecte seiner Versuche über die Verminderung der Aleuronkörner beim Einquellen der Samen in Wasser benutzte der Verfasser die verschiedenen Typen: Sinapis alba, Lupinus angustifolius, Foeniculum officinale, Daucus Carota, Carum Carvi, Cucurbita Pepo, Ricinus communis, Linum usitatissimum. Eine ganze oder theilweise Lösung der Aleuronkörner kann chemisch nur durch den Effekt der Keimthätigkeit oder auch durch beide Momente zugleich hervorgebracht werden. Durch Wasser angreifbar sind namentlich diejenigen Aleuronkörner, welche zum grössten Theil aus Grundsubstanz bestehen und kleine Globoïde als Einschlüsse enthalten. Die Aleuronkörner der Umbelliferen sind gegen Wasser ausserordentlich empfindlich, krystallführende Aleuronkörner sind dagegen schwer angreifbar. Krystalloïde und Globoïde werden vom Wasser niemals vollständig gelöst und bleiben dem Samen erhalten. Die ausserordentlich innige Mischung des Oeles mit dem Plasma bildet für die Aleuronkörner gegen die lösende Einwirkung des Wassers den wirksamsten Schutz.

Da bei einigen Samen: Linum, Sinapis etc., der Epidermalschleim eine schützende Hülle bildet, so hat der Verfasser auch Einquellungsversuche mit solchen Samen angestellt, deren Schleimschicht durch anhaltendes Schütteln mit Glasstückchen entfernt wurde. Es erwies sich allerdings, dass die Aleuronkörner solcher Samen sehr bald eine tiefgreifende Veränderung erfuhren; allein einen viel grösseren Einfluss hatte die Entfernung des Epidermalschleimes auf die Keimung selbst. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Epidermalschleim kein Reservestoff ist, sondern lediglich zur Befestigung der Samen im Boden dient.

Durch seine Versuche über die Entwickelung der Aleuronkörner beim Reifen der Samen und die Auflösung derselben beim Keimen der Samen kommt der Verfasser entgegen der Ansicht von Wakkers und Werninski zu dem Resultat, dass sowohl die Entstehung als auch die Lösung der Krystalloïde und Globoïde niemals einen chemisch-physikalischen Process darstellt, den man beliebig hervorrufen kann, sondern dass sämmtliche Einschlüsse durch die Lebensthätigkeit der Zelle gebildet und auch wiederum in Lösung übergeführt werden. Den Schluss der Arbeit bilden drei Tafeln, auf welchen die anatomischen Verhältnisse der verschiedenen Aleurontypen mit ihren Einschlüssen unter den verschiedensten Einflüssen zur Anschauung gebracht sind.

Buisgen*) kommt bei Untersuchungen über die *Gerbstoffe* zu der schon älteren Ansicht zurück, dass die Gerbstoffe nur Exkremente sind, welche keine weitere Wiederverwendung finden und in manchen Fällen vielleicht als Schutzstoffe angesehen werden können.

Th. Waage**) giebt eine Zusammenstellung der bisher gebräuchlichsten Reagentien zum *Nachweise der Gerbstoffe in der Pflanze.* Die bekanntesten und bis zum Jahre 1860 ausschliesslich dazu verwendeten Salze waren die des Eisens und zwar anfangs die Oxyd-, später die Oxydulsalze. Da jedoch das gerbsaure Eisen in überschüssiger Eisensalzlösung nicht absolut unlöslich ist, so wurde von Möller eine ätherische Lösung von vollständig wasserfreiem Eisenchlorid vorgeschlagen. Diesen Eisensalzen folgten bald das Kupferacetat, ferner Chlorzinkjod, zweifach chromsaures Kali, Kaliumferricyanid, alkalische Silberlösung, Ammonmolybdat mit Chlorammon, das von Darwin eingeführte Ammoncarbonat etc. Die einzige Methode, von der man bisher wenigstens annahm, dass sie allein Gerbstoffe anzeige, die Anwendung von Methylenblau erwies sich als ebenso unzuverlässig wie die angeführten, als man beobachtete, dass auch Phloroglucin mit Methylenblau reagiere. Da somit ein specifisches, allein Gerbstoff nachweisendes Reagens noch nicht bekannt, so ist man von mancher Seite übereingekommen, alles das im Pflanzenkörper als Gerbstoff zu bezeichnen, was mit Kaliumbichromat die charakteristische gelb- bis braunrothe Färbung giebt.

Der Gerbstoffgehalt australischer Pflanzen und Pflanzentheile von J. H. Maiden***).

1. Rinden:

Eucalyptus leucoxylon F. v. M. . .	41,09 %	Kinogerbsäure
Acacia decurrens Willd.	36,03 „	Catechugerbsäure
Acacia binervata D. C.	30,04 „	„
Eugenia Smithii Poir.	28,65 „	„

*) Bot. Zeit. 1890, 283.
**) Apoth. Zeit. 1890, 5, 685.
***) Journ. of the Royal Soc. of New South Wales, Vol. 21 durch Zeitschr. d. österr. allg. Apoth.-Ver. 1890, 44, 40.

Acacia vestita Ker.	27,96 %	Catechugerbsäure
Bankia serrata L.	23,25 „	„
Rhus rhodanthema F. v. M.	23,13 „	„

2. Blätter:

Eucalyptus macrorhyncha F. v. M.	18,38 %	Kinogerbsäure
Eucalyptus obliqua L'Hér.	17,20 „	„
Rhus rhodanthema F. v. M.	16,91 „	„
Eucalyptus stellulata Sieb.	16,62 „	„
Eucalyptus Gunnii Hook.	16,59 „	„
Acacia vestita Ker.	15,18 „	Catechugerbsäure.

3. Kino:

Eucalyptus macrorhyncha F. v. M.	78,72 %	Kinogerbsäure
Eucalyptus stellulata Sieb.	62,96 „	„
Eucalyptus piperita Sm.	62,12 „	„

4. Gallen:

Eucalyptus rostrata Schlcht.	43,40 %	Kinogerbsäure.

Untersuchungen über die harzführenden Sekretbehälter der Pflanzen von A. Tschirch*). Bei der Untersuchung tropischer Sekretpflanzen, welche der Verfasser gelegentlich seines Aufenthaltes auf Java vornahm, hat derselbe gefunden, dass die Entstehungsart in schizo-lysigenen Gängen häufiger ist, als man vermuthen sollte. Bei sehr zahlreichen Pflanzen, denen man lysigene Gänge zuschrieb (Copaifera, Dipterocarpus, Rutaceen), zeigt es sich, dass der Kanal, wenn man ihn bis zu seiner ersten Anlage verfolgt, schizogen angelegt wird und sich nur lysigen erweitert. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Vorkommen wirklich rein lysigener Gänge auf wenige Fälle beschränkt. Bei der Untersuchung der schizogenen Gänge hat der Verfasser festgestellt, dass das sogenannte Secernirungsepithel, welches den Kanal auskleidet, niemals Harz oder ätherisches Oel enthält, also auch niemals diese Stoffe als solche in den Kanal secerniren kann, das Sekret sich vielmehr stets erst in dem Intercellularkanal, wahrscheinlich unmittelbar nach Austritt der resinogenen Substanzen durch die Membran der Secernirungszellen an der Aussenseite derselben bildet. Selbst in den jüngsten Stadien ist nur im Kanal, nie in den Secernirungszellen Sekret vorhanden. Schon die jüngsten Sekretbehälter sind vollständig mit Sekret erfüllt, und oftmals erhält man den Eindruck, dass es das Sekret ist, welches den Kanal erweitert. Bei den lysigenen Gängen entstammt das Harzsekret zum allergeringsten Theile einer Membranmetamorphose, welche in ausgiebiger Weise sehr selten stattfindet; auch hier werden die resinogenen Substanzen von dem umgebenden Gewebe in den Kanal secernirt, um dort die Umbildung in Oel und Harz zu erleiden. Diese Umbildung muss ein rein chemischer Process sein, denn man findet niemals weder in dem schizogenen, noch

*) Sitzungsber. d. Ges. naturf. Freunde zu Berlin 1889, No. 9.

in dem lysigenen Sekretraume lebendes Protoplasma. Bei den meisten schizo-lysigenen Gängen sind die Membranen der den Kanal auskleidenden Zellen nur stark obliterirt, nicht in Auflösung begriffen. Aber auch wenn sie alle gelöst wären, würden sie doch nicht die grossen Mengen Sekretes, die man in dem Kanale findet, liefern können.

Ferner hat der Verfasser eine sehr merkwürdige Art der Sekretbildung aufgefunden, welche bis jetzt ganz ohne jedes Analogon ist. Der Benzoëbaum, Styrax Benzoïn Dryander, von dem neuerdings auf Java eine grosse Plantage angelegt ist, enthält weder Sekretbehälter noch ein Sekret: Blätter, Blüthen, Rinde und Holz sind völlig geruchlos. Erst bei der Verwundung des Baumes fliesst nach einiger Zeit das wohlriechende Benzoëharz aus, das also als ein pathologisches Product der Verletzung anzusehen ist. Man kennt wohl eine pathologische Vermehrung der Harzsekretion bei Verwundungen sekretreicher Bäume (Harzfluss), aber es war bisher kein Fall bekannt, wo die Verwundung das Harzsekret erzeugt und seine Sekretion verursacht. Erst nach der Verwundung bilden sich auch in der Rinde lysigene Höhlen unregelmässiger Gestalt.

Beiträge zur Kenntniss der Milchsaftbehälter der Pflanzen von Max Dehmel*). Nach einer ausführlichen geschichtlichen Einleitung der bisher über die Milchröhren bekannten Thatsachen geht der Verfasser zur Schilderung seiner Beobachtungen über, welche namentlich zwei Punkte erörtern sollen: die Beziehung der Funktion der Milchsaftbehälter zu ihren anatomischen Lagerungsverhältnissen und bis zu welchem Grade der aus der Verwundung austretende Milchsaft als Verschluss derselben verwendet wird. Der Verfasser versteht unter dem Begriff „Milchsaftbehälter" nicht nur die Milchröhren, sondern auch die schizogenen Milchsaftbehälter. Die Milchröhren führenden Pflanzen zerfallen nach den Beobachtungen des Verfassers in solche, deren Milchröhren sowohl auf der äusseren als auch auf der inneren Seite des Gefässbündels liegen (I), ferner in solche, deren Milchröhren nur aussen um das Bündel liegen (II) und endlich in solche, deren Milchzellen im Kreise ausserhalb des Holzkörpers, zuweilen auch im Mark gelagert sind (III).

Es gehören zu I: Chelidonium majus, Lactuca virosa.

Zu II: Campanula rapunculoides, Specularia, Taraxacum officinale, Papaver somniferum, Hieracium, Cichorium, Tragopogon etc.

Zu III: Euphorbia Cyparissias, E. resinifera, E. canariensis, E. splendens, Ficus elastica, F. scandens, Dichopsis obovata Clarke, Payena Maingayi Clarke.

Der Verfasser verwendete zu seinen Untersuchungen meist Alkoholmaterial und bediente sich zur Sichtbarmachung der Milchsaftbehälter einer Jodjodkaliumlösung, bei den aus dem Herbarium entnommenen Objecten der Schultze'schen Macerationsflüssigkeit.

---

*) Dissert. Erlangen 1889.

Der Verfasser kommt zu dem Resultat, dass die Vertheilung der Milchsaftbehälter eine ausserordentlich verschiedene ist. Ebenso zeigt ihr Lauf eine grosse Mannigfaltigkeit, bald gerade, bald wellig gebogen, bald untereinander anastomisirend etc. Ueberall aber geht schon aus der anatomisch-topographischen Lagerung hervor, dass sie in innigen Beziehungen stehen zu den Siebelementen, besonders zu den Siebröhren und der Stärkescheide, und dass ferner die Milchröhren die Anordnung vor dem Siebtheil jeder anderen vorziehen.

Bezüglich der schizogenen Milchbehälter, welche von Frank (Ueber Entstehung der Intercellularräume der Pflanzen, Leipzig 1867) und Tschirch (Die Milchsaft- bezw. Gummibehälter der persischen Umbelliferen. Archiv der Pharmacie, 24. Bd. Heft 19, 1886) schon einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind, bemerkt der Verfasser, dass auch diese, sobald einzelne Bündel entwickelt sind, stets dem Siebtheil angelagert oder sogar diesem eingebettet sind. Es ist also hier die gleiche anatomisch-topographische Beziehung derselben zu den Siebelementen wahrzunehmen wie bei den echten Milchröhren. Die physiologische Deutung der Milchsaftbehälter als Leiter von Nährstoffen, also als Leitungsorgane, wird nicht nur dadurch unterstützt, dass sich die umgrenzenden Zellen strahlenförmig gegen die Milchröhren hinneigen, also die Zuleitung der Nährstoffe bewirken, sondern auch durch das fast mit Ansaugen zu bezeichnende Anlegen derselben an die Stärkescheide und vor allem durch den Gehalt an Stärke. Dass die Milchsaftbehälter auch in naher Beziehung zum Assimilationssystem stehen, beweist der Umstand, dass die Milchschlauchenden vielfach das Bestreben zeigen, sich nach dem chlorophyllhaltigen Gewebe zu strecken, dieses auch in vielen Fällen erreichen und sich dort anlegen. — Aus der eigenartigen Lagerung der Milchröhren, welche wie eine schützende Phalanx vor dem Siebtheil liegen, kann man wohl den Schluss ziehen, dass sie in vielen Fällen gewissermaassen zum Schutze der Siebtheile gegen mechanische Verletzungen dienen, zumal der Verfasser in vielen Pflanzen mit Milchsaft keine Bastzellen, dagegen in nahe verwandten wohl Bastzellen, aber keine Milchschläuche aufgefunden hat.

Behufs Erörterung der Frage des Wundverschlusses durch ausfliessenden Milchsaft hat der Verfasser, anknüpfend an die Untersuchungen von Tschirch (Angewandte Pflanzenanatomie S. 518) an milchenden Pflanzen die verschiedensten Verwundungen ausgeführt und dieselben nach geraumer Zeit untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass bei genügendem Milchsafterguss niemals Wundkorkbildung eintritt, auch keine Theilung der unverletzten Zellen des Wundrandes stattfindet, vielmehr der herausgetretene und eingetrocknete Milchsaft selbst den Wundverschluss besorgt.

Gelegentlich seiner Untersuchungen der Compositen förderte Dehmel die interessante Thatsache zu Tage, dass alle Liguliforen milchsaftführende Pflanzen sind, während die Tubulifloren mit sehr seltenen Ausnahmen (Gundelia) keinen Milchsaft besitzen.

Die Untersuchung von Specularia führte zu der Entdeckung, dass Inulin, dessen Vorkommen bisher nur in Wurzeln constatirt war, auch in den Epidermiszellen der Blätter dieser Pflanze in grosser Menge, und zwar bei Beobachtung von Alkoholmaterial in schön ausgebildeten Sphärokrystallen, vorhanden ist.

Da bei *mikrochemischen Alkaloïdreactionen* in Gewebetheilen häufig anwesende Proteïnstoffe zu Täuschungen Veranlassung geben, so empfiehlt Errera *) Pflanzenschnitte, deren Zellinhalt die allgemeinen Alkaloïdreactionen giebt, durch Einlegen in Weinsäure-Alkohol von den Alkaloïden zu befreien. Bleiben hierbei Stoffe, welche die Reactionen geben, ungelöst, so liegen Proteïnstoffe vor, welche dann mit Millon's Reagens sowie mit Kupfersulfat und Kalilauge nachgewiesen werden können.

Ueber den mikrochemischen Nachweis der Glykoside und Alkaloïde in den vegetabilischen Geweben. Ein Beitrag zur Histochemie der Pflanze von A. Rosoll **). Die Arbeit behandelt zunächst eine Reihe von Glykosiden und Alkaloïden mit Bezug auf deren Verbreitung und mikrochemischen Nachweis. Besonders eingehend werden besprochen: Coniferin, Phloroglucin, Vanillin, Salicin, Syringin, Hesperidin, Solanin, Saponin, Veratrin, Strychnin, Brucin, Colchicin, Nicotin, Aconitin, Atropin und die Gerbstoffe. — Nach den Untersuchungen des Verfassers findet sich das Strychnin in den, im Inhalte der Endospermzellen der Samen von Strychnos nux vomica, suspendirten Oeltropfen aufgelöst. — Die weiteren Untersuchungen von Rosoll beziehen sich auf das Berberin und das Cytisin. Zum Nachweis beider Stoffe wandte Verfasser Combinationsmethoden an. Das Berberin wurde: a) durch concentrirte Salpetersäure, worin es sich mit röthlich-brauner Farbe löst, und durch nach einander folgende Einwirkung von Alkohol und Salpetersäure (Ausscheidung sternförmiger Krystallgruppen des salpetersauren Berberins), b) durch Jod-Jodkalium nachgewiesen, welches in der weingeistigen Lösung des Alkaloïdes sehr charakteristische, grüne, haarförmige Krystalle (im Ueberschuss gelbbraune) ausscheidet; dieselben werden durch unterschwefligsaures Natron wieder gelöst. — Berberin wies Verfasser mikrochemisch mit Ausnahme der Blüthe in allen Organen der erwachsenen Pflanze von Berberis vulgaris nach. Auch in den Keimlingen fand sich Berberin, jedoch in bedeutend geringerer Concentration, vor. Das Alkaloïd kommt in den dünnwandigen Elementen der Gewebe als flüssiger Inhaltsstoff, in den dickwandigen Zellen aber in der Membran absorbirt vor. Es tritt überall dort in reichlicher Menge auf, wo der Stoffwechsel ein reger ist. — Cytisin fand Rosoll bei Cytisus Laburnum in allen Organen, jedoch in den Blättern und Blüthen nur spurenweise. In grösster Menge ist es zur Zeit der Reife in den Samen aufgehäuft. Es findet sich in allen Organen stets im Inhalt der

*) Bot. Zeit. 1890, 232.
**) Bot. Centralbl. 1890, XLIV, 44.

Zellen. Im Stamme ist es im Parenchym der Rindenschicht localisirt, in geringer Menge auch im centralen Theile des Markes. Die Gewebe der cultivirten Sträucher sind cytisinreicher als die der verwilderten. Zum Nachweis benutzte Verfasser die Reactionen mit a) Jod-Jodkalium (rothbrauner Niederschlag), b) Pikrinsäure (Bildung blättrig-schuppiger Krystallgruppen), c) Schwefelsäure und Kaliumbichromat (durch Schwefelsäure hellröthlichgelbe Lösung, welche nach dem Hinzufügen eines kleinen Kaliumbichromatstückchens erst gelb, dann braun, schliesslich grün wird, d) Phosphormolybdänsäure (gelbe Trübung).

Indische Gummisorten *). Es wird über indische Gummisorten, die mit Sterculiagummis (vide Pharm. Rundschau in Apotheker-Zeitung 1889. No. 103) einige Aehnlichkeiten haben, indessen aber von den verschiedenartigsten Pflanzenfamilien abstammen, berichtet. Das unter dem Namen Moscherus, auch Mochras, in Indien bekannte Gummi, soll von Bombax malabaricum De C., einem grossen Baum von der Abtheilung der Bombaceen aus der Familie der Malvaceen, stammen. Derselbe giebt sein Gummi in Form fliessender gallertartiger Massen ausschliesslich nur im Frühjahr, wenn der Saft steigt; zu anderen Zeiten schwitzt der Stamm selbst auf die stärkste Anzapfung hin kein Gummi aus. In alten Bäumen finden wir unter der aufgesprungenen Rinde das Gummi oft in äusserlich ölfarbeähnlichen Massen angelagert. Setzt man dieselben der directen Einwirkung der atmosphärischen Luft aus, so werden sie bald braun, trocknen ab und fallen zusammen, oder sie schrumpfen auch in unregelmässige, runzelige, innen ausgehöhlte Stücke zusammen. Diese sind dann sehr zerbrechlich, von scharf dunkelbrauner Farbe und schmecken etwas schleimig. — Frisches Moscherusgummi schwillt in etwas heissem oder kaltem Wasser leicht an, löst sich jedoch nicht vollständig. Es enthält eine geringe Quantität Gerbsäure und einen rothen Farbstoff, der durch Säuren zerstört und durch Alkalien wieder hergestellt wird. Die Indier gebrauchen die Droge als Adstringens und Stypticum. — Ein ähnliches Gummi wird in einzelnen Theilen Indiens von der Betelpalme, Areca Catechu, gewonnen, während man in Lahore das von der Moringa pterygosperma Gaertn. stammende Gummi als Moscherusgummi verhandelt. Die Moringa pterygosperma, der Sohájna-Baum, ist eine 30 bis 35 Fuss hohe Leguminose; die Europäer nennen sie „horse radish-tree", „Pferde-Radieschen-Baum", weil die Wurzel der Pflanze einen etwas rettigähnlichen Geschmack hat und als Rettigsurrogat verwendet wird. Das Gummi der in Rede stehenden Pflanze ist dem von Bombax malabaricum nicht gerade unähnlich, doch zeigt es auf seiner Bruchstelle eine dunkelrothe Farbe von wachsartigem Glanze; indessen kommen auch Variationen vom rothen bis zum halb durchsichtigen und sogar bis zum weissen Tone vor. Dabei schwankt die Form von unregelmässigen bis runden Thränen zu

*) The Chemist and Druggist 1889, 12.

länglichen stalaktitischen Massen. Obwohl an und für sich hart und bröcklich, schwillt dieses Gummi leicht im Munde auf und mit Wasser bildet es eine förmliche Gallerte. — Eine Waare, die der eben genannten sehr nahe kommt, ist das Gummi von Eriodendron anfractuosum De C., einem in Indien weit und breit verbreiteten, 50 bis 60 Fuss hohen Baum, der mit Bombax malabaricum sehr nahe verwandt ist. Weil seine Samen in einer seidenartig glänzenden, baumwollenähnlichen Masse, die die reife Frucht erfüllen, eingebettet sind, nennt man ihn auch Baumwollenbaum. Das Gummi von Eriodendron anfractuosum ist von dunkelröthlicher Farbe, durchsichtig und schwillt im Munde ebenso gut auf wie das von Moringa. Einzelne nehmen an, dass das Kuteeragummi, das von anderer Seite als eine besondere, von der Gattung Sterculia herstammende Gummiart angesehen wird, mit dem von Eriodendron anfractuosum identisch sei. Eine den vorher beschriebenen Gummis ziemlich ähnliche, ebenfalls röthlich gefärbte Waare, die sich aber durch einen etwas kürzeren Bruch auszeichnet, gewinnt man von Stereospermum chelonoides, einem zur Familie der Bignoniaceen gehörigen Baume, den wir in dem grössten Theil Indiens finden. Dieses Gummi hat geringe Verbreitung und ist nur wenig bekannt. — Ailanthus malabarica De C., eine baumartige Simarubee, ist die Stammpflanze von einer tief rothen bis dunklen, meist undurchsichtigen Gummiart. Dieselbe kommt im Handel in Form grosser, rundlicher Thränen vor. In Indien benutzt man die Droge als Heilmittel gegen Verdauungsstörungen, in kleinen Dosen giebt man sie mit Milch vermischt gegen Dyssenterie und Bronchitis, wie denn diese Gummisorte ihrer balsamischen Eigenschaften halber recht geschätzt ist. Von anderer Seite wird das Gummi des Ailanthus malabarica als ein dunkelbraunes bis graues plastisches Harz von angenehmem Geruche beschrieben, dessen Wohlgeruch allerdings schwächer sein soll, als der für gewöhnlich zu Räucherzwecken benutzten Harze. Dieser Sorte wird eine theriakähnliche Consistenz zugeschrieben. Zuletzt ist noch das Gummi der Macaranga indica Müll. Org. zu erwähnen. Diese Pflanze ist ein zur Familie der Euphorbiaceen gehöriger Baum, der in Travancore sehr verbreitet ist. Aus den abgeschnittenen Zweigen und aus der Basis seiner Blattstiele schwitzt er ein karmoisinrothes Gummi aus, das in der Technik Verwendung findet, aber auch als gutes Pflaster gegen Geschwüre venerischer Art geschätzt wird.

Studien über Kopalharz von L. H. Friedburg*). Es giebt weiche Kopale, halb harte und harte, die sich nur theilweise in den verschiedenen Lösungsmitteln lösen. Die weichen Kopale finden sich hauptsächlich auf Sumatra, Java, den Molukken und den Philippinen, auch in Australien. Die harten kommen über Kalkutta und Bombay aus einigen Districten Afrikas. Ihre Her-

---

*) Journ. of the Amer. Chemic. Society 1890, Vol. XII, No. 7 u. 8, 285—294.

kunft ist unbekannt, vielleicht stammen sie von Hymenaea verrucosa Lam., wie denn auch die auf Cayenne heimische Hymenaea Courbaril L. eine dem harten Kopal ähnliche Substanz liefert. Der harte Kopal ist unlöslich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl, wird jedoch durch vorheriges Erhitzen in beiden letzteren löslich. Zur Darstellung des Kopallacks wird der geschmolzene, durch die Hitze schon theilweise zersetzte Kopal mit siedendem Terpenthinöl gemischt. Erleidet der Kopal durch Hitze Zersetzung, so hinterlässt er einen im kochenden Terpenthinöl löslichen Rückstand. Erhitzt man Kopal in einer mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Flasche, so geht ein angenehm nach Limonen riechendes Destillat über. Später entweichen nicht condensirbare reizende Dämpfe, während die geschmolzene Kopalmasse sich bräunt und immer mehr zersetzt. Das aromatische Oel destillirt von 170 bis 185 ° über, bei 215 ° erscheinen die Dämpfe und beim Schwarzwerden der Masse sinkt das Thermometer plötzlich wieder auf 170 ° und darunter. Hieraus ist zu schliessen, dass die nach dem Erscheinen der Dämpfe weiter zugeführte Hitze zu einer tiefen inneren Zersetzung des Rückstandes in der Flasche dienen muss. Wird der Kopal nur so lange bis auf 182 ° C. erhitzt, bis nichts mehr übergeht, so vermeidet man seine völlige Zersetzung. Der bei 182 ° abgekühlte Kopal bildet ein sehr glänzendes, glasbartes, durchscheinendes Harz, das sich mit der grössten Leichtigkeit in kaltem oder warmem Terpenthinöl löst. Sehr leicht gelöst wird der Kopal vom Anilin und seinen Homologen, ebenso von Nitrobenzol und Chloroform, ersteres löst ihn besser als letzteres, woran das in dem Handelschloroform wohl vorkommende, unzersetzte Aceton schuld sein mag. Auch Phenol und Cyneol lösen den Kopal gut, Benzaldehyd löst ihn anfangs vollständig, merkwürdigerweise aber verdickt sich die Flüssigkeit alsbald zu einer bernsteinfarbenen hellen Masse. Erhitzt man dieselbe, so gehen zunächst in Form gelblich-weisser Dämpfe C_6H_5COH und H_2O in die Vorlage, dann ein die Augen angreifendes Oel und zuletzt ein Oel, das zu dicken weissen, in Aether und Benzaldehyd löslichen Krystallen erstarrt. Eisessig löst Kopal theilweise. Schwefelkohlenstoff wird vom Kopal in grossen Quantitäten aufgenommen, und bildet derselbe mit ihm ein Kolloïd, das beim Trocknen bröcklig wird. Der mit Glycerin erhitzte Kopal bildet keine fettartige Substanz. Wirkt concentrirte H_2SO_4 auf Kopal ein, so bildet sich SO_2, und die Masse selbst wird dunkelbraun. — Chromsäure wirkt selbst im siedenden Zustande nicht auf Kopal ein, bei der Einwirkung von Kaliumbichromat und H_2SO_4 entwickelt sich ein starker Geruch nach den getrockneten Blättern von Asperula odorata. Eine kochende Lösung von Kaliumpermanganat greift den Kopal an. Schwefel ruft in siedendem Kopal Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervor, die Masse erhärtet und schwärzt sich dabei. Starke Salzsäure greift Kopal leicht an, ebenso thut dies in der Siedehitze wässerige Schwefelammonlösung, mit wässerigem Ammoniak bildet er ein schneeweisses,

flüchtiges Salz. Verfasser vermuthet, dass der Kopal aus drei Componenten bestehe, einem Terpen, einem leicht zu oxydirenden Kohlenwasserstoff und einer mit der Abietinsäure homologen Säure. Letztere soll eine amorphe, glasharte durchscheinende Masse sein. — Bei der Destillation von gepulvertem Kaurikopal erhielt Friedburg zwei Schichten: die leichtere bildete ungefähr 80 % des Ganzen und hatte ein spec. Gewicht von 0,86 bei 21 ° C.; die schwerere wog 1,01. Der in der Retorte verbliebene Rückstand war glänzend, durchsichtig, bernsteinfarben und löste sich völlig in kaltem Terpenthinspiritus.

Eine *Zusammenstellung der verschiedenen Pflanzen,* welche *Manna* *) liefern, giebt der Curator des botanischen Museums zu Kew. Die wichtigsten Sorten der Manna, welche in den Handel gebracht werden, sind die Manna von Tamarix gallica var. mannifera Ehrbg., welche in Persien auch Ges-engebin genannt wird, ferner die Alhagi Manna, die Briancon Manna, die Eichenmanna, sowie Producte, welche unter dem Namen Schia-kist, Trehala u. Schekkertighal zum Kauf angeboten werden. Als weitere Mannaarten sind die von Pyrus glabra, Salix fragilis, Scrophularia frigida, Cistus ladaniferus, Myoporum platycarpum und Eucalyptus zu bezeichnen.

Mit Bezug auf neuere Angaben über *Vorkommen von Borsäure in Pflanzen* hebt E. Bechi **) hervor, dass er das Vorkommen von Borsäure in der Asche von Epheu aus einer Waldung von Toscana bereits 1879 nachgewiesen habe.

Untersuchungen über ein aus Afrika stammendes Fischgift von Bruno Raue ***). Durch die vorliegende Dissertation werden Carl Thomson's, gleichfalls im Dragendorff'schen Laboratorium ausgeführte „Untersuchungen eines aus Westafrika stammenden Fischgiftes“ (Dorpat 1882) wesentlich erweitert. Dieses Fischgift ist nicht ein giftiger Bestandtheil eines Fisches, sondern ein Pflanzenstoff, der auf Fische stark giftig wirkt und deshalb von den Eingeborenen auf Mozambique und den Südsee-Inseln zum Fischfang benutzt wird, indem sie Stücke des betreffenden giftigen Holzes in das Wasser werfen und die davon betäubt an der Oberfläche schwimmenden Fische sammeln. Das erwähnte giftige Holz stammt offenbar von einer Papilionacee, möglicherweise von einer Tephrosia, deren mehrere Arten z. B. auch in der Südsee zum Fischfang benutzt werden. Versuche, welche Verfasser mit wässerigen und alkoholischen Auszügen dieses Holzes, von welchem Dragendorff Proben aus dem Importgeschäft von Christy & Comp. in London erhalten hatte, anstellte, bestätigen die bereits angedeutete stark giftige Wirkung des als „Fischgift“ bezeichneten Holzbestandtheiles. Während 1 Liter Flusswasser mit 0,00125 g Pikrotoxin, welches als ein sehr energisch

*) Chem. Drugg. 1890, p. 863.
**) Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris 3, 122.
***) Inaug.-Dissert. Dorpat 1889.

wirkendes Fischgift bekannt ist, keine giftigen Eigenschaften mehr zeigt, genügen 0,0005 g Extract aus dem giftigen Holze — nicht Fischgift selbst — in 1 Liter Wasser, um die darin lebenden Fische zu betäuben. Bei grösseren Dosen tritt ein, allmälig in den Tod übergehender, Lähmungszustand des Centralnervensystems ein. Das „Fischgift" ist also ein Nervengift; es wirkt auf verschiedene Thierklassen verschieden, am stärksten auf Fische, doch nicht auf alle; Karauschen z. B. reagieren auf dasselbe nicht, Frösche vertragen vom Magen aus die grössten Dosen ohne Schaden, bei subcutaner Application treten indessen schon bei kleineren Dosen deutliche Wirkungen ein. Vögel sind gegen dieses „Fischgift" ganz immun, Säugethiere aber nicht; bei diesen tritt Erbrechen ein; grosse Dosen tödten durch Lähmung des Centralnervensystems. Seiner chemischen Natur nach ist das „Fischgift" weder ein Alkaloïd noch ein Glykosid, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach ein stickstofffreier Harzkörper, der sich dem giftigen Holze am besten durch Alkohol entziehen lässt. Weitere Aufklärung der chemischen Natur und Reindarstellung gestattete die leichte Zersetzlichkeit der fraglichen Substanz bis jetzt nicht, die schon bei den gebräuchlichen chemischen Manipulationen rasch, beim längeren Stehen auch freiwillig in ungiftige Zersetzungsproducte zerfällt. Am haltbarsten und wirksamsten ist ein alkoholisches Extract; das „Fischgift" löst sich auch in heissem Wasser, Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform auf. Seite 43 bis 46 giebt Verfasser eine Reihe von Reactionen an, die aber begreiflicherweise nur von untergeordnetem Werthe sind, weil sie sich nicht auf reine Substanz, sondern auf wässerige und alkoholische Extractivstoffe beziehen. Am Schlusse der Arbeit finden sich noch einige Angaben über die Wirkungen des Pikrotoxins auf Fische jeder Art. Bei Pikrotoxin tritt der Lähmungszustand später ein wie beim obigen „Fischgifte", geht aber früher in den Tod über. Die Wirkungsenergie des Pikrotoxins ist im Vergleich zum „Fischgifte" eine schwächere.

Atarfabrikation in Indien *). Die in Form bedufteter Oele — „atar" genannt — dargestellten Blumengerüche, zu deren Grundlage das Sesam- oder Sandelholzöl dient, werden wie folgt bereitet. Auf sauber gemauerten Böden im offenen Hofraume werden abwechselnd Schichten von Blüthen und Sesamsamen gestreut. Nach 12stündigem Liegen entfernt man die Blüthen, lässt die Samen den Tag über im Sonnenschein trocknen und wiederholt den Process mit den schon einmal benutzten Samen Abends immer wieder, 8 auch 10 Tage lang. Die nunmehr reichbedufteten Samen werden dann meist zur Regenzeit in der „Kolhu", der einheimischen Oelpresse ausgepresst und das Oel schliesslich in Lederbehältern aufbewahrt. Eine Ausnahme von der genannten Bereitungsweise macht das Sandelholzöl, welches zum Parfümiren des Tabaks oder als Basis für andere Gerüche dient. — Aus

*) Chem. and Drugg. 1890, p. 514.

dem grobgepulverten Sandelholz wird das Oel durch Kochen mit Wasser ausgezogen und dann durch Destillation gereinigt.

Die beliebtesten Gerüche sind Rosen, Jasmin, Iris etc., besonders eigenartige Producte sind „Kus-Kus“ und „Erd-atar“. Ersteres wird aus den Wurzeln von Andropogon muricatus Retz. dargestellt und dient bei heissem Wetter als Erfrischungsmittel für die Wohnräume. Das Erd-atar wird durch Destillation von mit Erde gemischtem Sandelholzöle erhalten und giebt einen Duft, der bei den Muhamedanern als ähnlich demjenigen gilt, welcher nach Regenschauern die Luft erfüllt.

Als Mittel gegen Moskitos dient das Nelkenöl, während unter dem Namen „mussa-la-ka-tell“ ein aus 20 verschiedenen Gerüchen gemischtes Haarwuchsmittel in Gebrauch ist.

B. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

Abietineae.

Ueber sibirische Cedernüsse und ihre Bestandtheile schrieb Ed. Lehmann*). Die sibirische Ceder (Pinus Cembra L.), in den Alpenländern Mitteleuropas Arve oder Zirbelkiefer genannt, kommt in Sibirien sehr häufig vor und bildet für die Bewohner der wenig fruchtbaren Wald- und Gebirgszonen Sibiriens den einzigen nennenswerthen Fruchtbaum. Die reifen Zapfen, von der Grösse und Dicke einer kleinen Männerfaust, enthalten hinter jeder Zapfenschuppe am Grunde je zwei der Samen, die unter dem Namen Cedernüsse an den Markt gebracht werden. Aus den Samenkernen wird das fette Oel abgepresst und besonders in der Fastenzeit als Speiseöl benutzt. Die Presskuchen, die gewöhnlich noch viel fettes Oel zurückhalten, werden noch weiter als nahrhafte Speise genossen, mit Honig gemengt und, dem Thee zugesetzt, geben sie eine wohlschmeckende Emulsion. Sogar die Samenschalen und die Rinde der Cedern sollen an manchen Orten zum Rothfärben des Branntweins benutzt werden. Die bis 14 mm langen, bis 9 mm breiten, eilänglichen und unregelmässig stumpfdreikantigen, ungeflügelten Samen der sibirischen Ceder besitzen eine ziemlich dicke, harte und spröde Schale von mattbraunröthlicher Farbe an der Oberfläche, häufig mit einem dunkeln, von einer helleren Zone umgebenen, runden Flecken am verdickten Ende verziert. Dem Gewicht nach macht die Schale fast die Hälfte des ganzen reifen Samens aus. Der gleichfalls eilängliche, abgerundet kantige Kern, der frei in der Schale liegt, ist von einem bräunlichen, halbdurchsichtigen, dünnen, inneren Samenhäutchen umkleidet, das lose dem Endosperm anliegt und nur an dem unteren zugespitzten Ende, an der Mikropyle, mit ihm verwachsen ist. Von den Bestandtheilen der Cedernuss be-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 257.

spricht der Verfasser: 1. Das fette Oel; ein hellgelbes, geruchloses, völlig neutrales Oel von mildem Geschmack. Die Samen liefern, beim Pressen auf reine Kerne (ohne Testa) berechnet, 40 bis 43 %, auf die ganzen Nüsse berechnet 20 bis 22 % fettes Oel. Petroläther entzog den ungetrockneten Kernen bei gewöhnlicher Temperatur 54,8 %, bei erhöhter Temperatur 56,3 %. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Oel in allen Verhältnissen löslich. Concentrirte Schwefelsäure (1,82), tropfenweise dem Oel zugefügt, färbt dasselbe anfangs gelb, dann orange, darauf nimmt es in der Mitte eine rothgelbe an den Rändern aber nach einiger Zeit eine anfangs rothviolette, darauf blauviolette Farbe an. Beim Durchmischen erhält das Gemisch eine braunrothe Farbe, nach dem Absetzen erschien die aufschwimmende Oelschicht schmutzig violett, nach 2 Tagen schwarz. 5 Volumen verdünnter Schwefelsäure (10 : 6) mit 5 Volumen Oel stark durchschüttelt, gaben eine Emulsion, die nach 5 Minuten eine schmutzig weisse Färbung mit schwach violettem Schimmer annahm. Nach Verlauf einer Stunde sah dieselbe deutlich violett, nach 24 Stunden an der Berührungsfläche blauviolett aus. Mit alkoholischer Silberlösung zum Sieden erhitzt, wird nach einer halben Stunde kein Silber reducirt und auch nach 24stündiger Einwirkung trat keine Dunkelfärbung des Oeles ein. Beim Durchleiten von Salpetersäuredämpfen bei Zimmertemperatur wird das Oel schnell dunkler bis tief orangeroth gefärbt, ohne hierbei nach ½stündiger Einwirkung des Gases zu erstarren. Die Elaidinprobe giebt sogar nach 3 Tagen (bei 5° C.) nur eine geringe Menge einer schmierigen, rothbraunen Masse neben viel flüssig bleibendem, rothbraunem Oele. Der Lufteinwirkung in dünner Schicht ausgesetzt, trocknet das Cedernussöl ein, und schliesslich erhält man ein fast farbloses, völlig durchsichtiges, elastisches Häutchen, das sich in Natronlauge mit dunkelgelber Farbe löst. Das Oel besteht aus Trimyristin und wahrscheinlich aus Trilinoleïn. 2. Der Zucker wird erhalten durch Auskochen der entölten Samen mit 90 %igem Alkohol. Alkalische Kupferlösung wird von dem in Wasser leicht löslichen Zucker schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt; derselbe ist optisch inactiv und besteht wahrscheinlich aus Glykose und Laevulose. 3. Das Stärkemehl. In den reifen Cedernusskernen ist verhältnissmässig viel Stärkemehl enthalten, während es in ölreichen Pflanzensamen gewöhnlich fehlt. Schliesslich untersuchte der Verfasser noch das Pflanzenalbumin, die Asche der Cedernusskerne und die Phlophabene der Cedernussschalen. Als Resultat der Untersuchungen des Verfassers ergiebt sich: Fettes Oel etwa 56 %, Pflanzenalbumin etwa 6 %, Zucker etwa 2,7 %, Stärkemehl etwa 1,6 %, Feuchtigkeit etwa 9 %, Asche 2,6 %, Cellulose circa 20 % in den Samenkernen. Das fette Cedernussöl besteht in der Hauptsache aus ca. 5,9 % Trimyristin und etwa 90 % Trilinoleïn.

Die harzigen Exkrete der verschiedenen *Araucarien* *) ent-

*) Am. Journ. Pharm. 1890, p. 177.

halten, abweichend von denen der übrigen Coniferen 29—93 % Gummi neben meist kleinen Mengen Zucker. Dem Gummiharz konnte von A. Bidwilli durch Alkohol ein krystallinischer, vermuthlich mit dem Pinit identischer Körper entzogen werden. Das ätherische Oel und die Harzstoffe sind rechtsdrehend.

Acanthaceae.

Paulowilhelmia speciosa von N. E. Brown *). Diese Pflanze ist neuerdings von Dr. Easman von der Goldküste aus nach England gebracht worden. Dort kennt man sie unter dem Namen „Adubiri" und der Stamm der „Aquapim" benutzt sie zum Vergiften der Fische. Brown hat sie als Paulowilhelmia speciosa bestimmt, die deshalb auch Interesse erweckt, weil sie, bis jetzt wenigstens, die einzige echte Repräsentantin des Geschlechtes Paulowilhelmia zu sein scheint. — Die Pflanze dürfte sich quer durch Afrika hindurch verbreiten; man fand sie in Abessinien, in Centralafrika kennt man sie bei den Niam-Niam (die Ruellia silerochiton Moore), auch begegnet man ihr an der Cameroons- und der Goldküste. Die Exemplare sind je nach dem Standorte in der Zähnelung ihrer Blätter und in der Form ihres Blüthenstandes verschieden. Dass sie als Fischgift sich eignet, erscheint in Anbetracht des Umstandes, dass eine andere Acanthacee, die Adhatoda vasica Nees, sich ebenfalls durch das animalische Leben zerstörende Eigenschaften auszeichnet, bemerkenswerth.

Algae.

Ueber die Anwendung von Milchsäure bei der Untersuchung von trockenen Algen von G. Lagerheim **). Die Milchsäure eignet sich nach Verfasser gut, um getrocknete Algen für die mikroskopische Untersuchung aufzuweichen und ihnen ihre natürliche Form wiederzugeben. Man überträgt die in Wasser erweichten Algen in concentrirte, dickflüssige Milchsäure und erhitzt auf dem Objectträger bis zum Entweichen kleiner Gasblasen; hierauf bedeckt man mit dem Deckglas und untersucht. — Die Milchsäure bewährt sich zu diesem Zweck besser als das früher vom Verfasser empfohlene Gemisch von Kalilauge und Glycerin.

Unter dem Artikel *Gelatina Japonica* (Tjen-Tjan) berichten Gehe & Co. ***), dass die gallertgebenden pflanzlichen Nahrungs- und Genussmittel in Japan und China eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen den verschiedentlich als Seetang, essbares Seegras, Seekraut, wohl auch Seekohl, Agar-Agar, Funori bezeichneten Rohstoffen und den daraus gewonnenen vegetabilischen Leimen, die als Kanten, Isinglass, Colle végétale, Tjen-Tjan angeführt werden. Von den ersteren importirten die chinesischen Vertragshäfen 1888 ins-

*) The pharm. Journ. and Transact. 1890, XX, 604.
**) Hedwigia, 1890, 58.
***) Handelsber. von Gehe & Co., April 1890, 28.

gesammt ziemlich 30 Millionen kg. Hierzu gehört auch, so viel wir glauben, der theils als japanischer, theils als russischer Seekohl bezeichnete Stoff, der in Tschifu eingeführt wird. Aus diesen theilweise roh zur Nahrung dienenden Stoffen wird in Japan, und zwar seit alter Zeit in Kiyota, neuerdings auch in der Nähe von Kobe, wohin das Rohmaterial aus Hakodate in grossen Mengen gesendet wird, durch Auskochen das Kanten oder Colle végétale und Tjen-Tjan dargestellt, wovon in den 60er Jahren jährlich ca. 150000 kg, in den 80er Jahren nahezu 1 Million kg ausgeführt wurden. Zur Zeit allerdings geht der Hauptexport nach China; man rechnet aber auf zunehmenden Absatz in Europa, namentlich in Deutschland, an Stelle der theuren Hausenblase, um so mehr, als diese Stoffe vor der Gelatine den Vorzug der geringeren Zersetzbarkeit haben und ausserdem eine weit grössere gallertbildende Eigenschaft besitzen, derart, dass eine $^1/_2$ %ige Lösung dieser vegetabilischen Leime eine ebenso steife Gallerte giebt, wie eine 3 bis 5 %ige von Gelatine.

Ambrosiaceae.

Leslie W. Schwab*) untersuchte *Ambrosia artemisiaefolia*, auch Ragweed, Hogweed oder Bitterweed genannt. Sie ist in allen Theilen der Vereinigten Staaten heimisch und kommt selbst auf den dürrsten, unfruchtbarsten Standorten und in den ungünstigsten Jahren fort. Sie liebt Wegränder und Schutthaufen, ihre ungefähre Höhe beträgt 2 bis 3 Fuss. Alle Theile der Ambrosia artemisiaefolia schmecken ungemein bitter, daher auch der Name Bitterweed, „bitteres Unkraut". Sie enthält vorzugsweise in den Blättern und schwächeren Stammtheilen einen amorphen Bitterstoff, der theilweise vermittelst Aether, aber in noch grösserer Menge durch Alkohol ausgezogen werden kann. Schwab giebt die Bestandtheile der Pflanze wie folgt an: flüchtiges Oel 0,1 %, bei 60° C. schmelzendes Fett 1,80 %, bei 68° schmelzendes Wachs 0,08 %, Harz, Chlorophyll und Glykoside 2,78 %, Gummi und Schleim 1,61 %, Dextrin und Glykose 2,89 %, Rohrzucker 1,97 %, Eiweissstoffe 1,87 %, Pektin 2,42 %, verkohlende Substanzen 17,78 %, Lignin und Cellulose 51,19 %, Asche 9,25 %, Feuchtigkeit 6,26 %.

Amygdalaceae.

Eine mikrochemische Studie L. Guignard's**) über die *Localisation des Emulsins in den Mandeln und im Kirschlorbeer* zeigt, dass dasselbe bei Laurocerasus seinen Sitz in den verhältnissmässig grossen Zellen, welche die Endodermis der Gefässbündel der Blattnerven bilden, und in manchen nicht verholzten grossen, entweder isolirten oder mit der Endodermis zusammenhängenden Zellen hat, welche inmitten des Faserstranges parenchymatös ge-

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vo. 62, No. 272.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 289 d. Pharm.-Ztg. 1890, 35, 335.

blieben sind. Auch in den jungen Zweigen lässt die gleiche Localisation sich darthun, doch bilden hier die Endodermiszellen keine so kontinuirlichen und von dem Nachbargewebe scharf geschiedenen Ketten. Von Interesse ist es, dass dieselben Zellen auch Gerbsäure führen. In dem centralen Cylinder der axilen Parthie der süssen und bitteren Mandeln findet sich das Emulsin in dem äussersten Kreise des Gefässbündelringes. Dasselbe ist in den Gefässbündeln der Cotyledonen der Fall, doch findet sich hier ein kleiner Theil auch in der Endodermis. Zum Nachweise diente ausser Millon's und Piotrowsky's Reagens besonders Salzsäure und wässerige Orcinlösung und die Reaction des Amygdalins. Entfernt man unter dem Mikroskope die Endodermiskette eines Blattmittelnerven von Prunus Laurocerasus, so bekommt man von letzterem durch Erwärmen mit 1 %iger Amygdalinlösung Bildung von Benzaldehyd und Blausäure; diese bleibt aber aus, wenn man mit dem Parenchym oder dem Holztheil allein operirt. Fügt man dagegen zu dem Parenchym Emulsin im Ueberschusse, so erhält man charakteristische Blausäurebildung, doch hat man dazu verhältnissmässig viel Gewebstheile nöthig.

Prunus virginiana L. Schimmel & Co. *) erhielten aus 79 kg der wilden Kirschrinde 165 g eines dem Bittermandelöl ähnlichen Oeles. Beim Anrühren der gepulverten Rinde mit warmem Wasser bildet sich dieses Oel, das grösstentheils aus Benzaldehyd besteht und stark blausäurehaltig ist. Specifisches Gewicht 1,05 bei 15 °.

Kirschgummi. H. Hager **) empfiehlt Kirschgummi als Ersatz von Gummi arabicum auf künstlichem Wege in Arabin umzuwandeln und giebt dazu folgende Vorschrift: Von Rindenstücken befreites Kirschgummi wird grob gepulvert, mit Wasser abgewaschen, darauf mit dem dreifachen Volum warmen Wassers übergossen und durch wiederholtes Schütteln gelöst. Die schliesslich klar abgegossene Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Trockne gebracht und stellt eine Masse dar, die dem Gummi arabicum ähnlich ist.

Der in Wasser unlösliche Rückstand des Kirschgummis wird mit einem gleichen Volum einer warmen Mischung aus: Aqua destillata 1000, Natr. caustic. 10, Natr. carbon. cryst. 25 gemischt und im Dampfbade so lange unter Umrühren erwärmt, bis eine gleichförmige Masse entstanden ist. Diese wird in Wasser gelöst, filtrirt und nach dem Eindampfen bis zur Sirupconsistenz auf Glas- oder Porzellanplatten ausgestrichen und in mässiger Wärme getrocknet.

Pfirsichgummi. Infolge der Verletzung der Rinde des Pfirsichbaumes wird eine gummiartige Substanz ausgeschieden — ähnlich dem Kirschgummi. Die Untersuchung von W. E. Stone ***) des Pfirsichgummis zeigte, dass dasselbe gewisse Substanzen enthält,

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 48.
**) Pharm. Centralb. 1890, 11, 208.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2574.

die durch Hydrolyse in Arabinose und Galaktose verwandelt werden, während das Kirschgummi bei der Hydrolyse viel Arabinose liefert. Bemerkenswerth erscheint das Vorhandensein von Urstoffen zweier ganz verschiedener Klassen Kohlehydrate (Hexa- und Pentaglukosen) in einer so homogenen Substanz, wie das Pfirsichgummi ist.

Anacardiaceae.

Schinus Molle L. Maisch*) erwähnt über Pepper tree, wie man in Amerika die ursprünglich in Peru und Brasilien heimische, jetzt in Californien cultivirte Anacardiacee wegen des pfefferartigen Geschmacks der Blätter und der rothen Früchte zu nennen pflegt, dass die Pflanze namentlich in chemischer Hinsicht Untersuchung verdient, da die älteren Angaben Landerer's über einen Gehalt von Pepsin wohl kaum auf eine Analyse sich stützen.

Rhus aromatica Aiton. Ueber die in den Beeren des Sumachs (Rhus aromatica Aiton) enthaltenen Säuren von E. Claassen**). Rhus aromatica ist ein kaum 1 m hoher Strauch, dessen Blätter, wie die des Poison Ivy (Rhus toxicodendron L.), aus 3 Blättchen zusammengesetzt sind und welche beide sich dadurch von den anderen einheimischen Arten unterscheiden; beim Zerreiben verbreiten sie einen angenehmen Geruch. Die scharlachrothen, beerenartigen, mit Härchen dicht besetzten Früchte, die zu ansehnlichen traubenförmigen Bündeln vereinigt sind, enthalten — obgleich im allgemeinen trocken — eine grosse Menge Säure, die sich, wenn die Früchte völlig reif, auch deren Oberfläche mittheilt, und zwar durch Poren oder kleine Risse in der Oberhaut, nicht aber, wie man angenommen hat, durch die auf derselben befindlichen Härchen. Aus 100 g der völlig reifen Beeren wurden 12,63 g wasserfreies Calciumcitrat erhalten, das einem Gehalte von 10,65 % krystallisirter Citronensäure entspricht. Weinsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Betreffs der Abscheidung etwa vorhandener Aepfelsäure wurde der nach Zusatz von Sand eingedampfte und gepulverte Ammonauszug der Beeren mit ammonhaltigem absoluten Alkohol ausgezogen, wodurch aber nur sehr wenig Ammonsalz erhalten wurde. Aus letzterem wurde alsdann das Bleisalz dargestellt und endlich aus diesem, da aus dessen Verhalten nicht mit Sicherheit auf Aepfelsäure geschlossen werden konnte, das Calciumsalz, in welchem dann durch die Darstellung von Oxalsäure mittels 60 %iger Salpetersäure die Anwesenheit jener Säure angenommen werden konnte. 100 g der Beeren lieferten so viel Calciumoxalat, dass dieselbe 5,6 mg Oxalsäureanhydrid entsprach.

Untersuchung d. anatomischen Baues u. d. technischen Eigenschaften des Holzes von Pistacia mutica Fisch. u. Mey. von J. Borowski***).

*) d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 597.
**) Amer. pharm. Rundsch. 1890, 8, 262.
***) Jahrb. d. St. Petersb. Forstinstituts 1888, II, 1.

Eine aus Transkaukasien stammende Querscheibe eines circa 75jährigen Stammes von Pistacia mutica wurde von Borowski näher untersucht. Das Holz und die Rinde dieses ziemlich ansehnlichen Baumes, welcher auch in der Türkei, auf den Inseln Chios und Rhodos, in der südlichen Krim, Kleinasien, Persien und Afghanistan vorkommt, sind sehr reich an Gerbstoff, doch gelang weder mit Eisenchlorid noch mit Kaliumbichromat der mikrochemische Nachweis desselben. Von den technischen Eigenschaften des Holzes ist das sehr bedeutende spec. Gewicht (lufttrocken: Splintholz durchschnittlich 0,852, Kernholz durchschnittlich 1,156, beide zusammen 1,004) zu erwähnen, ferner der sehr grosse Widerstand gegen Druck (10,8 kg pro 1 qmm Querschnitt) und gegen Spaltung (11,5 kg pro 1 qcm Querschnitt), sowie seine bedeutende Härte. Das Holz hat eine schöne Zeichnung und lässt sich vorzüglich poliren; es gehört also in jeder Hinsicht zu den technisch werthvollen Producten.

Rhus vernicifera De C. Ueber Japanischen Lack schrieb Romyn Hitchcock*). Der so berühmte japanische Lack entstammt der durch ganz Japan hin verbreiteten baumförmigen Rhus vernicifera, die ungefähr bis zu 40 Jahre alt werden kann, obwohl nur verhältnissmässig junge Bäume für die Lackfabrikation einen Werth haben. Der beste Lack kommt von Voshino in Yamato; er entfliesst den in die Rinde gemachten horizontalen Einschnitten in Form einer ziemlich klebrigen Emulsion. Man sammelt ihn vom April bis Ende October, im Frühjahre ist er wasserhaltiger als im Herbste. Der zuerst ausfliessende graulich-weisse Saft wird schnell gelb und dann schwarz. Man nennt ihn in der japanischen Landessprache Ki-urushi, während urushi der allgemeine Name für Lack überhaupt ist. Da, wie bemerkt, nur junge Bäume für Lackgewinnung rentiren, werden die alternden in regelmässigen Pausen ausgerodet und junge an ihre Stelle gepflanzt, die Aeste der gefällten werden zur Gewinnung einer Lackqualität niederen Ranges für einige Monate in Wasser eingeweicht, dann etwas leicht erwärmt, wodurch eine geringe Menge Saftes ausfliesst. Diesen nennt man Seshime-urushi. Der Lack wird behufs weiterer Reinigung durch Baumwolltuch filtrirt, um ihn von anhängenden Stücken Holz oder Schmutz zu reinigen, vorher allerdings wird er, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen, gehörig durchgerührt. Den Lack zweiter Güte macht man so ziemlich wasserfrei, indem man ihn unter Umrühren in flachen Schalen der Sonne aussetzt. Die verschiedenen japanischen Lacke schwanken ungemein in Qualität und infolge dessen auch im Preis. Der vornehmste Lack ist der, welcher mit etwas Eisenzusatz fabrizirt wird, auch giebt es rothe, grüne, gelbe und anders gefärbte, die selbstverständlich durch Zumischung des betreffenden Farbstoffes hergestellt werden; so nimmt man zum rothen Lack Zinnober, Auripigment und Indigo für grünen, Auripigment allein

*) The Drugg. Circul. 1890, Vol. XXXIV, No. 2, 31.

für gelben etc. Einzelnen Lacken wird auch etwas trocknendes Oel zugefügt, sogenanntes Perillaöl. Der wichtigste und reichlichste Bestandtheil des japanischen Lackes ist die Urushisäure, die man in Form kleiner Kügelchen erhält, wenn man den alkoholischen Lackauszug zur Sirupsdicke abdampft. Die Abdampfung muss sehr langsam geschehen, sonst resultirt eine zähe, schwarze, gummigleiche Substanz, welche nur von starker Salpetersäure etwas angegriffen wird. Obgleich man die erhärtenden Eigenschaften des Lackes einem Oxydationsprocess der Urushisäure zuschreibt, so besitzt diese selbst doch keine eintrocknenden. Die Professoren Korsohelt und Yoshida erachten einen im Lacke enthaltenen eiweissähnlichen Körper als die Ursache des Eintrocknens, welches geschieht, indem dieser einen diastatischen Process eingeht. Erhitzt man den Lack über 60° C., mithin über die Temperatur, bei der Eiweiss coagulirt, so verliert der Lack seine trocknenden Eigenschaften. Ausser der Urushisäure und dem geschilderten Albuminoïd enthält der Lack noch eine mit Gummi arabicum verwandte Substanz sowie eine flüchtige Säure, der Professor Rein die giftigen Wirkungen des Lackes zuschreibt. In Tokio wird der feine Lack mit einem Eisensalz versetzt, während die Fabrikanten zu Osaka ihm feinen Eisenstaub zusetzen.

Anonaceae.

Schimmel & Co.*) berichten, dass unter der Benennung „Mosoi-Blüthen" von der Plantagen-Gesellschaft der Südsee-Inseln eingetroffenes Material sich als Cananga-Blüthen erwiesen hat, welche von den Eingeborenen auf Samoa „Mosoi" genannt werden. Dieselben waren sehr reich an ätherischem Oel, dessen specifisches Gewicht 0,922 ist und mit demjenigen des indischen Cananga-Oeles (0,914) ziemlich übereinstimmt.

Apocynaceae.

Ouabaïo, ein Pfeilgift der Somali, von H. Cathelineau**). Bekanntlich entzog Arnaud einer an der Küste von Ostafrika, besonders im Somalilande, vorkommenden Droge, die in ihrer Heimath den Namen Ouabaïo führt und die Zweige des gleichnamigen Baumes darstellt, eine krystallinische Substanz, welche er Ouabaïn nannte. Die Somali verwenden ein Extract dieser Zweige zum Vergiften ihrer Pfeile. Cathelineau lag nun daran, festzustellen, ob die von Arnaud untersuchte Droge dieselbe sei wie diejenige, über welche Révoil vor kurzem Mittheilungen machte. Aus dem mikroskopischen Studium der Structurverhältnisse ergab sich, dass die von Révoil und Arnaud studirten Drogen dieselben sind und dass die Stammpflanze derselben der Familie der Apocyneen angehört. Poisson schlug vor, veranlasst durch

---

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 48.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XX, 436.

die Aehnlichkeit der Droge mit der in Abessynien heimischen Carissa Schimperi, dieselbe als dem Genus Carissa angehörig zu betrachten; letztere besitzt aber Dornen, während die Ouabaïo dornenlos ist, es schien daher richtiger, die Droge als Acokanthera, ein der Carissa sehr nahe verwandten Genus, anzusprechen. Bentham und Hooker sprechen sich allerdings auch ähnlich über diese beiden Genera aus: „Genus Acocanthera Carissa parum diversum, ovulis basifixis, inflorescentia et spinarum defectum"; diese Eintheilung ist jedoch eine völlig künstliche. Die Abwesenheit oder das Vorhandensein von Dornen kann nicht als ein constanter Charakter angesehen werden. Aus dem mikroskopischen Studium zahlreicher Vertreter von Carissa und Acocanthera geht ferner hervor, dass in histologischer Beziehung beide Genera in keiner Weise Unterschiede aufweisen; es dürfte sich daher empfehlen, fernerhin beide Genera nur als zwei verschiedene Species eines Genus aufzufassen.

Ouabaïn, das Princip des Ouabaïo-Baumes, hat die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$, während dem Strophanthin die Formel $C_{30}H_{46}O_{12}$ zukommt; es scheinen sich somit beide Körper in chemischer Beziehung sehr nahe zu stehen. Hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung steht fest, dass beide unter Beschleunigung der Herzcontraction und allgemeiner Gefässzusammenziehung auf das Nervensystem und auf die Herzgefässe unter schliesslicher Herzlähmung einwirken. Ouabaïn wirkt zweimal so stark wie Strophanthin; die toxische Dosis beträgt 0,002 pro Kilogramm Körpergewicht.

Chemische Untersuchung der Rinde von Nerium Oleander L. von E. Pieszczek*). Verfasser berichtet über die Bestandtheile dieser Apocynee. Die gröblich gepulverte Rinde wurde mit Petroläther von niedrigem Siedepunkte zunächst vom Fette befreit, dann mit 97 %igem Weingeist erschöpft, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand krystallisiren gelassen; es schieden sich nach einigen Tagen mikroskopisch kleine, zu kugeligen Warzen vereinigte Krystalle aus, die in 97 %igem Weingeist gelöst und in viel Wasser gegossen wurden; dieses Verfahren wurde so oft wiederholt bis der krystallinische Niederschlag vollkommen weiss erschien. Derselbe zeigt nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 171 ° C. Im gereinigten Zustande scheidet sich dieser Körper aus verdünnter weingeistiger Lösung als fast farblose Gallerte aus, die aus den oben erwähnten Warzen besteht. Beim ½stündigen Erwärmen der alkoholischen Lösung mit etwas Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten stark, als Filterrückstand bleibt ein gelblicher, amorpher, harzartiger Körper, der in Weingeist leicht löslich ist; das Filtrat giebt mit Natronlauge und Kupfersulfat erhitzt starke Zuckerreaction. Das Glykosid ist ein sehr giftiger Körper von strychninartiger Wirkung, in Wasser, Petroläther, weingeistfreiem Aether und Chloroform fast gar nicht, leicht in absolutem, weniger in

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 352.

verdünntem Alkohol löslich; diese Lösungen reagiren neutral, Chloroform und Aether, die Alkohol enthalten, wirken mehr oder weniger lösend auf das Glykosid ein, für welches der Name Rosaginin vorgeschlagen wird. Conc. Schwefelsäure löst das Rosaginin mit röthlich-bräunlicher Farbe, die durch Einwirkung von Bromdampf nicht wesentlich geändert wird; concentr. Salzsäure löst es mit gelber Farbe, die Lösung trübt sich beim Erhitzen und wird schmutzig gelb. Gerbsäure, $PtCl_4$, $HgCl_2$, Jod-Jodkalium, Nessler's Reagens, Bleiessig und NH_3 verändern die alkoholische Lösung des Rosaginins nicht.

Aus der Mutterlauge vom Rosaginin wurde beim Behandeln mit Gerbsäure und Zerlegen des Tannates durch Bleiglätte und Ausziehen mit Weingeist ein Glykosid isolirt, das im Wesentlichen mit dem Nereïn Schmiedeberg's*) identisch ist.

Der zum Entfernen des Fettes benutzte Petroläther hinterlässt ein grün gefärbtes Fett, das bald ranzig wird und einen wachsartigen krystallinischen Körper enthält. Das Fett ist wenig in kaltem, leicht und klar in siedendem Weingeist (97 %) löslich. Von anderen Körpern enthält die Oleanderrinde geringe Mengen ätherischen Oeles, das mit Wasserdämpfen übergeht und unangenehm riecht, ferner findet man, namentlich in älterer Rinde, einen krystallisirbaren schön blau fluorescirenden Körper.

Strophanthus. Eine sehr eingehende, sowohl in botanischer, als auch in chemischer Hinsicht abschliessende Schilderung dieser Droge giebt Dr. Th. Fraser-Edinburg**).

Notizen über Strophanthus hispidus von E. M. Holmes***). Gegenüber dem Umstande, dass sich auch das neue deutsche Arzneibuch hinsichtlich der Herkunft des Strophanthussamens nicht klar auszusprechen vermag, scheinen die Ausführungen, die der Verfasser auf der britischen Pharmaceutenconferenz zu Loeds gab, von Interesse. Die Samen des Handels zeigten von jeher grosse Unterschiede, infolgedessen differirte auch die therapeutische Wirkung der verschiedenen Präparate. Die früher von Oliver in Hookers „Icones Plantarum" unter dem Namen Strophanthus Kombé beschriebene Art wird heutzutage als eine geographische Spielart von Strophanthus hispidus angesehen. Die als Strophanthus hispidus von der Westküste von Afrika bezogenen Samen unterscheiden sich durch geringere Grösse und dunklere Farbe von jenen von der Ostseite. Strophanthus hispidus zeigt dünnere Blätter mit bräunlichen Haaren; Strophanthus Kombé dickere mit scharf ausgesprochenem Gefässsystem. Verfasser schlägt für so lange die Nichtanwendung der westlichen Samen vor, bis es thatsächlich erwiesen, dass sie in chemischer und physikalischer Hinsicht mit denen von der Ostküste identisch sind. Die echten

*) Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 1883, Bd. 16, S. 149.

**) Transactions of the Royal Society of Edinburg Part. IV, No. 21; Auszug in Apoth.-Zeit. V. 1890, 333.

***) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1056, 233.

Samen zeigen in der Masse eine graugrüne, andererseits aber auch wieder rehbraune Farbe. Es ist dies jedoch eine optische Täuschung, die alsbald verschwindet, wenn man den Winkel ändert, in welchem das Licht auf die Samen fällt. Die Haare sitzen nämlich alle in einer Richtung und sind gleichsam dem Samenschale angedrückt. Hält man den Samen so gegen das Licht, dass die Spitze nach oben geht, so erscheint die Rehfarbe wieder grün und umgekehrt. Die Samen selbst variiren hinsichtlich ihrer Güte nach dem Reifegrade der Schoten und der Sorgfalt, mit der sie getrocknet sind. Bricht man den Samen mitten durch, so zeigt er ein festes, weisses Endosperm. Zusammengeschrumpfene Samen oder solche, die ein gelbes oder dunkelgefärbtes Innere zeigen, soll man verwerfen. Die ungefähre Länge schwankt zwischen 0,6 bis 0,7 Zoll Engl., der Maximaldurchmesser zwischen 0,14 bis 0,16 Zoll Engl. und das ungefähre Gewicht zwischen 0,4 und 0,6 grain. Alle Samen ohne haarige Oberfläche oder solche, die nicht die abwechselnd grüne und rehbraune Farbe zeigen, möge man nicht anwenden. Im Handel existirt eine Mischung glatter Samen mit haarigen. Erstere stammen von verschiedenen Sorten von Kickxia africana Benth., die sich auch durch ihre verschiedene Gestalt und durch den Umstand unterscheiden, dass die Samenlappen doppelt gefaltet erscheinen, wenn sie durchbrochen werden. Erwähnenswerth ist noch die Thatsache, dass das Ouabaïn, in chemischer wie in physikalischer Hinsicht mit dem Strophanthin sehr nahe verwandt, von jenen weichen Samen gewonnen wird, die unter dem unwissenschaftlichen Namen von Strophanthus glabrous bekannt sind. Zuerst wurde das Ouabaïn aus dem Holz der Acocanthera Ouaboia dargestellt, von der man die Frucht bis jetzt noch nicht kennt. Der Samen von Strophanthus glabrous kommt aus dem Gaboon, und da er im Handel mit haarigen Samen vermischt wird, so erscheint es selbstverständlich, dass das aus solcher Mischung erhaltene Strophanthin nothwendig mit Ouabaïn verfälscht ist.

Zur Nomenclatur von Strophanthus von H. Helbing*). Die Pharm. Austr. VII sagt bei Sem. Strophanthi: „Eine strauchartige Species der Apocynaceengattung Strophanthus des tropischen Afrika, vielleicht Strophanthus hispidus D. C.", und bemerkt in der Beschreibung der officinellen Sorte Semen Strophanthi: „ein graugrünlicher Ueberzug aus langen, angedrückten, seidenglänzenden Haaren bekleidet die Hülle". Helbing weist darauf hin, dass diese Charakterisirung der Samen allein auf die graugrünen Kombésamen passt, während die Ableitung des Samens von Strophanthus hispidus seitens der Pharm. Austr. sehr leicht zu Verwechselungen führen kann, da im Handel eine Sorte Samen als Hispidussamen vorkommt, deren Aussehen der Beschreibung der österreichischen Pharmakopöe nicht entspricht. Strophanthus hispidus D. C. ist eine Pflanze, deren Stengel und Blätter stark

*) Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereins 1890, 44, 2.

behaart sind, während man die Samen als völlig nackt oder nur mit einzelnen kurzen borstigen, nicht glänzenden Haaren besetzt annahm, wie sie in ganz vereinzelten Exemplaren von der Westküste Afrika's zu uns kamen. Die Samen sind die einzige Sorte, deren Abstammung man genau zu kennen glaubt. Ob die braunen Hispidussamen des Handels von Strophanthus hispidus abstammen, ist absolut nicht mit Sicherheit erwiesen; ebenso wie man über die Abstammung der von der Pharm. Austr. beschriebenen Kombésamen so gut wie nichts weiss. Bei dieser Sachlage räth der Verfasser, sich lediglich an die Beschreibung der Samen seitens der Pharm. Austr. zu halten und nur die im Handel als Kombésamen oder graugrüner Samen bezeichneten zu kaufen. Deckt sich die Beschreibung, so sind die Samen officinell, unter welchem Namen sie auch gehen mögen, deckt sich das Aussehen mit der Pharmakopöebeschreibung nicht, so ist der Samen zu verwerfen, auch wenn er Hispidus genannt wird.

Die Strophanthussamen des Handels. Nach H. Helbing *) hat man jetzt zwischen drei Handelssorten von Strophanthussamen zu unterscheiden.

1. Die von der Pharm. Austr. VII. aufgenommenen Kombésamen, die Helbing auch als „graugrüne" bezeichnet, welche von den Shirihighlands im Osten Afrikas kommen und mit welchen die zahlreichen klinischen Versuche angestellt wurden. Da keine der anderen Strophanthusarten des Handels mit dieser Sorte in Bezug auf Gleichmässigkeit, Reinheit und sorgfältige Behandlung concurriren kann, so ist zu wünschen, dass baldigst neue Zufuhren eintreffen.

2. Die Hispidussamen, auch „braune" Strophanthussamen genannt, kamen zuerst 1887 von der Westküste Afrika's aus dem Nigerdistrict. Wieweit diese Sorte Samen, die sich äusserlich sofort von den Kombésamen unterscheidet, zur Tinctur Verwendung fand, lässt sich schwer ermitteln, sie wurden hauptsächlich auf Strophanthin verarbeitet.

3. Die Gaboonsamen (auch Glabrous genannt) spielen in Frankreich eine Rolle. Chatillon untersuchte diese Samen schon früh auf ihre Wirksamkeit und Hardy und Gallois stellten daraus 1877 das krystallisirte Strophanthin dar. Die Samen sind flach und hellbraun und ganz ohne Haare, sie dienen in Frankreich hauptsächlich zur Strophanthindarstellung, welches leicht krystallinisch daraus gewonnen werden kann, während die Kombé- und Hispidussamen ein amorphes Strophanthin liefern.

Da die besprochenen Sorten Samen nicht gleichwerthig sind und ausserdem auch noch andere Strophanthussamen der West- und Ostküste Afrika's zur Tincturbereitung Verwendung finden können, so ist es am besten, die Tinctura Strophanthi selbst zu bereiten.

*) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1889, 35, 619.

Aquifoliaceae.

Ilex paraguayensis St. Hil. Charles*) hat die Maté auf ihren Coffeïngehalt untersucht und denselben durchschnittlich zu 0,79 % (0,2—1,05 %) gefunden. Der Tanningehalt betrug 21,9 %, die Asche 4,1 %.

Die Rinde von Prinos verticillatus L. hat J. Stewart Smith**) untersucht. Der Petroleumätherauszug enthielt eine geringe Quantität flüchtiges Oel. Der ätherische, in heissem Alkohol gänzlich lösliche Auszug war von neutraler Reaction und gerbsäurefrei, während das alkoholische Extract Tannin enthielt. Dasselbe löste sich gänzlich in Chloroform, gab mit Mayer's Reagens einen leichten Niederschlag und zeigte in wässeriger Lösung eine schwach saure Reaction. Die gepulverte Rinde enthielt 9 % Feuchtigkeit und 4,3 % Asche, das mit Petroleumäther erhaltene Extract betrug 4,44 %, das mit Aethyläther 2,07 % und das mit absolutem Alkohol 6,63 %.

Araliaceae.

Panax Schin-Seng Nees. Pharmakognostische und chemische Untersuchung der Schin-Seng-Wurzel von Dmitri Davydow***). Von dieser namentlich in China hochgeschätzten Wurzel werden zwei Sorten unterschieden: 1. die weniger kostbare koreanische Schin-Seng; 2. die bessere Sorte — die Mandschurische Schin-Seng.

Je nach Art der Trocknung gelangen beide Sorten als weisse oder als gelbe durchscheinende Schin-Seng auf den europäischen Markt. Die gelbe durscheinende wird wahrscheinlich durch Kochen der frischgesammelten Wurzel in Wasser und darauf folgendes starkes Trocknen erhalten. Diese, sowie die amerikanische Schin-Seng, welche von Panax quinquefolius L. abstammt, sind bereits von Trapp beschrieben worden. Der Verfasser untersuchte die Wurzel des im Süd-Ussuri-Gebiete wild wachsenden Schin-Seng.

Die Wurzel war 8,5 cm lang uud 1,5 bis 2,5 cm dick, sie wog 25 g und besass die Form einer flachen Rübe. Die untere Hälfte der Wurzel theilt sich in zwei fast gleich grosse, gelbe, hornartige Aeste, die wiederum sich weiter verzweigen. Sowohl die innere Masse als auch die Oberfläche der verästeten Hälfte der Wurzel besitzen gleiche gelbe Farbe und hornige Consistenz. Die Oberfläche zeigt zahlreiche Längsfurchen und Runzeln. Sie besitzt ebenso wie die obere Hälfte ringförmige Querstreifen, welche namentlich durch Eintauchen in Wasser sichtbar gemacht werden. Die obere Wurzelhälfte ist von einer ziemlich dicken, pergamentartigen, gerunzelten Rinde bedeckt, welche paarweise

*) Brit. med. Journ. 1890, 203.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. XX, No. 6, 275.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 97.

geordnete ringförmige Querfurchen trägt. Der an der Wurzel bleibende Stengelabschnitt nimmt manchmal originelle Formen an, z. B. die eines menschlichen Kopfes. Ebenso besitzt die Wurzel zwei Paar Seitenäste in der Form von Händen und Füssen, wodurch die Wurzel das Aussehen einer menschlichen Figur erhält. Von der Mandschurischen unterscheidet sich diese Wurzel sowohl beim Erwärmen als auch beim Zerreiben durch vollständige Geruchlosigkeit.

In botanischer Hinsicht ist die Wurzel schon früher von Ratschinsky und Petrowsky untersucht worden. Sie fanden u. A., dass die Zellwandcellulose dieselbe Umwandelung in Granulose zeigt, wie die bei den Flechten bekannte. Die kleinen Stärkekörnchen, welche das Parenchym der Wurzel erfüllen, werden nach der Behandlung mit siedendem Wasser aus noch nicht näher bekannten Gründen mit Jod roth gefärbt. Auf dem Querschnitt lässt sich von aussen nach innen erkennen: hellgelbes Oberhautgewebe, hornartiges dunkelgelbes Phloëm, eine enge hellere Schicht des Meristems des cambialen Verdickungsringes, radial geordnetes Xylem mit breiten Markstrahlen und endlich im Centrum helles Mark von ovaler Form. Da die Wurzel durch längeres Einquellen in Wasser eine Veränderung ihrer Gewebe erleidet, so empfiehlt der Verfasser zur Herstellung guter Präparate die Wurzel 2 bis 3 Stunden lang in Wasser einzuweichen und sie alsdann in Alkohol zu legen. Das Korkgewebe besteht aus 2 bis 5 Reihen tangential gestreckter, gleichmässig verdickter und bräunlich gelb gefärbter Zellen. Darauf folgen 2 bis 3 Reihen tangential gestreckter Zellen mit farblosen, gleichmässig verdickten Wandungen. Der übrige Theil der Rinde besteht aus dünnwandigem Parenchymgewebe, dessen isodiametrische Zellen fast dreieckige Intercellularräume bilden. Der Phloëmtheil der nicht geschlossenen kollateralen Gefässbündel ist schwach entwickelt und von Markstrahlen durchzogen. Der Cambiumring besteht aus 1 bis 2 Reihen dünnwandiger, tangential gestreckter Meristemzellen und trennt das Phloëm von den entsprechenden engen, ebenfalls radial geordneten und durch breite Markstrahlen von einander geschiedenen Xylemparthien. Das Xylem besteht aus langgestreckten, an den Polen zugespitzten Libriformzellen und aus Gefässen mit spaltenförmigen horizontalen Verdünnungen. Das centrale Mark ist nach Form und Inhalt der Zellen analog dem Parenchymgewebe der Rinde. Als Inhaltsbestandtheile finden sich Amylum als structurlose, verkleisterte Masse in dem Parenchymgewebe der Rinde, in den Markstrahlen und im Mark, ferner Tröpfchen fetten Oeles und grosse Krystalldrusen von Calciumoxalat. Durch verschiedene Versuche beweist der Verfasser, dass das Amylum beim Kochen der Wurzel mit Wasser zum Theil in Amidulin übergeht, welches durch Jod roth gefärbt wird. Die Umwandelung wird befördert durch das in der Wurzel enthaltene Panakolin, welches deutlich saure Reaction besitzt. Die käufliche Schin-Seng-Wurzel, welche der Verfasser zu vergleichenden makro- und mikroskopischen

Untersuchungen herangezogen hat, unterscheidet sich von der Ussurischen durch eine graue Farbe und durch schwammige Consistenz. Sie sinkt in Wasser nicht unter, quillt in demselben nicht auf. An Stelle des Markes finden sich Gefässe. Die Intercellularräume des Rindenparenchyms sind von Pilzhyphen durchzogen. Die Stärkekörner sind deutlich organisirt, und es finden sich im Rindenparenchym noch Behälter mit harzigen Massen erfüllt. Garrigues fand in der Schin-Seng-Wurzel einen Stoff, welchen er Panakolin nannte. Er schied denselben aus dem aufgekochten und eingeengten wässerigen Auszuge mittels gesättigter Natriumsulfatlösung ab.

Eine weitere Reinigung des Niederschlages wurde durch Behandeln mit absolutem Alkohol bewirkt, und die wässerige Lösung alsdann mit Thierkohle entfärbt. Das Panakolin hinterbleibt hierbei als amorphes, gelbes Pulver von süsslich-bitterem Geschmack. Es giebt mit Gerbsäure eine unlösliche Verbindung und besitzt folgende Zusammensetzung: $C_{24}H_{25}O_8$. Concentrirte Schwefelsäure löst Panakolin unter Auftreten einer schön purpurrothen Färbung. Kohlensäure und Wasser werden hierdurch abgespalten und es entsteht ein weisser, in Wasser unlöslicher Körper: das Panakon von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{19}O_8$. Zur Darstellung des Panakolins benutzte der Verfasser noch zwei weitere Methoden, welche in kürzerer Zeit zum Ziele führten. 1. Feingepulverte Schin-Seng-Wurzel wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, bis das abfliessende Wasser keine saure Reaction mehr zeigt; die vereinigten, filtrirten, hellgelben Auszüge werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit frisch ausgeglühter Thierkohle behandelt, filtrirt und zur Trockene verdampft. Der gelbliche Rückstand wird in siedendem 95 %igen Alkohol gelöst und der Alkohol abdestillirt. 2. Die feingepulverte Wurzel wird mit siedendem 95 %igen Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt und der Alkohol abdestillirt. Der trockene Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei eine gelbliche Emulsion entsteht, die unter dem Mikroskop die Anwesenheit stark lichtbrechender Tröpfchen von fettem Oel zeigt. Das Oel wird durch Filtriren oder Ausschütteln mit Aether entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Trotz mehrfacher Versuche gelang es dem Verfasser nicht, eine Krystallisation des Panakolins herbeizuführen. Den Schluss der Arbeit bilden eine Reihe von Versuchen, welche die Natur des Panakolins aufklären sollen. Der Verfasser hat festgestellt, dass es weder die Reactionen der Alkaloïde, noch diejenigen der Glykosen oder Aldehyde giebt. Es besitzt reducirende Eigenschaften und saure Reaction, so dass der Verfasser zu der Ansicht neigt, dass man das Panakolin der Gruppe der organischen Säuren zurechnen könnte. Es gelang dem Verfasser bei vorsichtigem Zusatz von Millon'schem Reagens eine krystallinische Quecksilberverbindung darzustellen, deren Oxydationsstufe noch näher zu untersuchen ist.

Aurantiaceae.

Ueber krystallinische Stoffe aus den Früchten von Citrusarten von W. A. Tilden und Ch. R. Beck*). Tilden und Beck untersuchten die festen Stoffe, welche sich aus den durch Handarbeit frisch gewonnenen Oelen von Limonen, Citronen und Bergamotten ausgeschieden hatten. Die aus Limonen (C. limon. Kisso) erhaltene Substanz bildet nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, der ein wenig Kaliumhydrat enthält, kleine blassgelbe Nadeln, welche bei 121 bis 122° schmelzen. Dies „Limettin" hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$ und ist weder Säure noch Glykosid. Mit Brom giebt es ein in farblosen Blättern krystallisirendes Tribromderivat $C_{16}H_{11}Br_3O_6$. Citronenöl lieferte eine dem Limettin ähnliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$, welche bei 116° schmelzende Krystalle bildet. Aus Bergamottöl wurde ein Körper erhalten, der farblose Prismen vom Schmelzpunkte 270 bis 271° bildet, aber noch weiter untersucht werden muss.

Berberidaceae.

Podophyllum Emodi. Diese in den Thälern des inneren Himalaya vorkommende Pflanze stimmt in ihren Wurzeln mit denen von P. peltatum L. im wesentlichen überein. Eine von Thompson**) angestellte vergleichende Untersuchung ergab, dass P. Emodi harzreicher und wirksamer ist als P. peltatum, welches durchschnittlich nur 5 % Harz mit einem Gehalte von 40—50 % activer Substanz liefert.

Podophyllum peltatum L. Duna***) fand, dass bei Darstellung des Podophyllins die wirksamsten Bestandtheile zuerst in die alkoholische Lösung gehen. Wird das Harz mit der vierfachen Menge Chloroform behandelt, so geht in der Hauptsache Podophyllotoxin in Lösung, welches nach dem Filtriren durch Benzin gefällt wird.

Podophyllumharz von G. H. Karl Klie****). Der Verfasser empfiehlt bei der sehr ungleichen Zusammensetzung der Podophylline des Handels — einige sollen 25 bis 35 % Thonerdehydrat und andere Beimengungen enthalten haben und ausserdem zuweilen noch mit ebensoviel gepulvertem Rhizom verdünnt gewesen sein — die Selbstdarstellung des Harzes, zumal sich schwer nachweisen lässt, ob das im Handel befindliche Präparat rein ist. Klie hat das Harz seit 15 Jahren nach folgenden drei Methoden dargestellt. 1. Nach der U. S. Pharmakopöe wird ein mittels Perkolation dargestellter alkoholischer Auszug der Wurzel, nach dem theilweisen Abdestilliren des Alkohols, in kaltem, salzsaurem

*) Chem. Zeit. 1890, 14, 377.
**) Am. Journ. 1890, 245.
***) Am. Journ. Ph. 1890, 124.
****) Amer. Pharm. Rundsch. 1890, 8, 154.

Wasser gefällt und der gewaschene Niederschlag getrocknet und gepulvert. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 3,43 %. Die Farbe des Harzes wird heller durch Trocknen bei einer Temperatur von etwa 30 ° C. sowie beim Pulvern. Bei der gleichen Bereitungsweise, aber einer Fällung mit sehr verdünnter Alaunlösung anstatt salzsaurem Wasser, beträgt die Ausbeute etwas mehr. 2. Die zweite Methode giebt ein sehr schönes Product und unterscheidet sich von der der Pharmakopöe nur darin, dass das gepulverte Rhizom, und zwar jedes Pfund mit $1^1/_2$ Unzen Wasser durchfeuchtet und nach 48 stündigem Stehen zur Perkolation nach Angabe der Pharmakopöe gebracht wird. Auch wird die Fällung mit verdünnter Alaunlösung gemacht. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 4,57 % eines schönen Harzpulvers. 3. Die dritte Methode unterscheidet sich von der der Pharmakopöe durch die Verwendung eines Alkohols von 0,930 spec. Gewicht zur Perkolation. Das durch Destillation reducirte Perkolat wird durch verdünnte Alaunlösung gefällt. Die Farbe des Harzes wird etwas durch die beim Trocknen angewandte Temperatur beeinflusst, bei geringer Wärme bleibt das Harz hellfarbiger; in mässig warmer, nicht trockener Luft bedeckt es sich leicht mit Schimmel, so dass Temperaturextreme beim Trocknen zu vermeiden sind. Das Rhizom wird am zweckmässigsten in Form eines mittelfeinen Pulvers zur Perkolation verwandt.

Ueber den Aluminiumgehalt der Wurzel von Hydrastis canadensis L. Dr. Gaze *) fand in einer von Witte-Rostock bezogenen Wurzel von Hydrastis canadensis neben Eisen und Kieselsäure das bisher nur in wenig Pflanzen mit Sicherheit nachgewiesene Aluminium. Die wasserfreie Wurzel lieferte 4,82 % Asche; 4,684 g dieser Asche ergaben 0,3181 g Al_2O_3; 4,8 Asche, entsprechend 100 g bei 100 ° getrockneter Wurzel, würden demnach 0,3259 g Al_2O_3 enthalten.

Bignoniaceae.

Oroxylum indicum von E. M. Holmes **). Nach Evers wendet man die Rinde derselben äusserlich in Badform bei acutem Rheumatismus an. Innerlich giebt er die gepulverte Droge in Dosen von 5 bis 15 grains. In Verbindung mit Opium ist sie schweisstreibender als Ipecacuanha. Die ungefähr zwei Linien dicke Rinde besteht äusserlich aus einer schwammigen Korklage von gelber bis brauner Farbe, während die Innenlage faserig und gelblich-grünlich ist. Sie schmeckt etwas sauer, schwach bitter und ist geruchlos. Unter dem Mikroskope sieht man in den Aussenzellen des Parenchyms nadelförmige Krystalle eingebettet. Auch als Adstringens und Tonicum wird die Droge in Fällen von Dysenterie benutzt; mit Gelbwurz gemischt, spielt sie in der Veterinärmedicin eine Rolle.

---

*) Apoth.-Zeit. 1890, V, 9.

**) The pharm. Journ. and Transact. 1890, 1057, 257.

Bixaceae.

Ueber den Orlean. C. Hartwich*) beschreibt die den Orlean liefernde Pflanze Bixa Orellana L. als einen 10 m hohen buschigen Strauch mit herzförmigen, zugespitzten, langgestielten Blättern und rosafarbenen oder weissen, terminale Rispen bildenden zygomorphen Blüthen mit 5 Kelchblättern, 5 Kronenblättern, 2 Fruchtblättern und zahlreichen Standblättern. Nach Angabe des Verfassers findet sie sich hauptsächlich im nördlichen und mittleren Brasilien sowie in den Provinzen am Amazonenstrom, theils wild, theils aus Samen gezogen. Die auch in den Tropen cultivirte Pflanze besitzt die verschiedensten Namen; die Indianer nennen sie Bixa, Linné gab ihr die Artbezeichnung Orellana, während sie Achiote in Baranquilla und Urucuara in Brasilien genannt wird. Ebenso verschieden sind die für den Farbstoff üblichen Bezeichnungen, z. B. Orlean, Urucu, Uruen, Rocou (franz.), Arnotto und Annotta (spanisch). Der Farbstoff wird aus der Frucht gewonnen, doch sind die Angaben über den speciellen Theil der Frucht, welcher denselben liefert, sehr schwankend und ungenau. Die Frucht selbst hat die Gestalt einer zusammengedrückten breitrundlichen Kapsel von Kastaniengrösse, ist zweiklappig und mit ziemlich weichen Stacheln besetzt. Jede Klappe trägt in der Mitte dicke Placenten, an denen zahlreiche Samen befestigt sind. Das Endokarpium ist in der reifen Frucht von der Fruchtschale getrennt und zeigt vielzellige Drüsenzotten (Taf. I, Fig. 1 von oben, und 2 von der Seite), in deren Zellen in der trockenen Droge ein gelbgefärbtes sprödes Sekret enthalten ist. In der Fruchtwand sowohl wie in genannten Drüsen ist Orlean nicht vorhanden, während andererseits die Samen schon durch ihre lebhafte dunkelrothe Farbe den Sitz des Farbstoffes vermuthen lassen. Die Samen sind 4 mm lang, kreiselförmig, am oberen Ende 3 mm breit und mit einer ziemlich tiefen Längsfurche versehen. Am unteren Ende ist der fadenförmige Funiculus, öfters wohl auch ein zweilappiger Arillus Fig. 3a. Fig. 3 u. 4b: zeigen eine zarte Raphe, Fig. 3c, 5e einen dunklen Fleck, die Chalaza, Fig. 4a Fig. 8 im Querschnitt ein starkes Endosperm und die beiden dünnen Kotyledonen des Embryo. Fig. 5a veranschaulicht im Längsschnitt die umgebogene Spitze des Kotyledonen, Fig. 5e die Radicula desselben. Aus Fig. 6 sind die breiten blattförmigen Kotyledonen mit Mittel- und Seitennerven und die Radicula eines aus dem Samen herauspräparirten Embryos ersichtlich. Die Samenschale, Fig. 7 und 8, der vermeintliche Sitz des Farbstoffes besteht aus folgenden Schichten. a) einfache Schicht dünnwandiger Zellen mit rothem körnigen Inhalte, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, mithin aus Orlean besteht. In der Furche, welche die Raphe enthält Fig. 8, ist die orleanhaltige Zellenschicht

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 415.

stärker verdickt, so dass sie die Furche fast ausfüllt. Um also eine vollständige Gewinnung des Farbstoffes zu ermöglichen, ist es zweckmässig, den Samen vor dem Behandeln mit Wasser zu zerkleinern. b) einfache Schicht kleiner, gestreckter Zellen, die wie die Zellen der Schicht a sich sehr leicht von der Samenschale abtrennen; c) einfache, mit gelbgefärbtem Inhalt erfüllte Schicht von Pallisadenzellen, zwischen deren unteren Spitzen Fig. 9 sich die Zellen der folgenden Schicht d) einkeilen; e) einige Reihen leerer Zellen; f) eigenthümlich gestaltete Zellen, die den Trägerzellen der Papilionaceensamenschale gleichen; g) einfache Zellenschicht, die durch Eisenchlorid schwarz gefärbt wird. Das Endosperm (Fig. 7h, 8c, 11a u. b) wird aus dünnwandigen Zellen, die in einer protoplasmatischen Grundsubstanz zahlreiche Stärkekörner enthalten, gebildet. Die letzten Zellschichten des Endosperms sind ohne Inhalt und im trockenen Samen zusammengepresst, so dass zwischen Endosperm und Embryo ein Zwischenraum entsteht. Diese letzten kollabierten Zellen quellen beim Keimen auf, legen sich an den Embryo an und führen diesem die Nährstoffe aus dem Endosperm zu. Fig. 11a zeigt den Embryo, der aus kleinen polyëdrischen Zellen, die kein Amylum, sondern anscheinend Fett und Aleuronkörnchen enthalten, besteht.

Burseraceae.

Beiträge zur chemischen Kenntniss der Myrrhe liefert O. Köhler*). Verfasser macht die Untersuchung der Myrrhe, des Gummiharzes von Balsamodendron Ehrenbergianum Berg oder Bals. Nees zum Gegenstand einer umfangreichen Abhandlung**). Die Myrrhe enthält 7—8 % eines ätherischen Oeles, welches aus dem möglichst fein gepulverten Harz durch Destillation mit Wasserdampf, Aufnehmen des übergegangenen Oeles in rectificierten Petroläther, Entwässern der Petrolätherlösung mit Chlorcalcium und Verjagen des Petroläthers als dickflüssiges, angenehm nach Myrrhe riechendes honiggelbes Oel erhalten wurde. Das spec. Gew. des Rohöls beträgt bei 17,5° C. = 0,9624; im Wild'schen Polaristrobometer dreht es für 100 mm Säulenlänge —67° 54′. Im Abbé'schen Refractometer ergab es den Brechungscoëfficienten 1,526 bei einer Dispersion von 33,5°. Bei der Fractionirung des Oels wurde zwischen 254—264° C. ein grünes Oel erhalten, das bei der Analyse Zahlen gab, die für die Formel $C_{10}H_{14}O$ stimmten; der Verfasser lässt es unentschieden, ob hier Carvol, Thymol oder ein Isomeres derselben vorliegt. Luft und Licht verdicken das rohe Myrrhenöl so, dass es schliesslich die Consistenz und die Farbe des ursprünglichen Harzes annimmt. Bei der trocknen Destillation des Harzes wurde zwischen 250—290° C. ein schwarzgrünes aromatisch riechendes Oel erhalten, das keinen constanten Siedepunkt zeigte. Die Myrrhe enthält ferner zu 57—59 % einen

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 291.
**) Myrrha stammt von Balsamodendron Myrrha Nees B.

in absolutem Alkohol unlöslichen Theil, der als ein Gummi ($C_6H_{10}O_5$) anzusprechen ist. Der in absolutem Alkohol lösliche Theil der Myrrhe ist ein Gemenge verschiedener Harze, von denen der grösste Theil ein indifferentes, in Alkohol und Aether lösliches Weichharz ($C_{26}H_{34}O_5$) ist, das drei vertretbare Hydroxylgruppen enthält. Ferner wurden zwei Harzsäuren nachgewiesen, die beide zweibasisch sind, und denen die Formeln $C_{13}H_{16}O_8$ und $C_{26}H_{32}O_9$ zukommen.

Cactaceae.

Cactus grandiflorus L., ein neues Herzmittel von A. Orlando Jones*). Verfasser hält die obengenannte Pflanze für würdig, als ein neues, schätzbares Herzmittel neben Digitalis, Strophanthus und Convallaria in den Arzneischatz eingeführt zu werden. Es soll da eine Lücke ausfüllen, wo die bisher bekannten Mittel versagen. Während nach Dr. Lauder Brunton und Dr. Mitchell Bruce die Endwirkung der Digitalis darin gipfelt, dass die Herzthätigkeit abgeschwächt und die Blutcirkulation verlangsamt wird, bewirkt nach Jones Cactus grandiflorus das Gegentheil dieser Erscheinungen. Die Pflanze kräftigt die Herzthätigkeit und verursacht eine Zunahme der Blutcirkulation, sie erscheint vorzugsweise bei Asthenie des Herzens anwendbar. Einheimisch ist die neue Droge in Jamaika und Vera-Cruz, sie besitzt ungemein grosse Blüthen, ihr Kelch misst im Durchmesser ungefähr einen Fuss engl. Jones erachtet es nicht für unmöglich, dass auch andere Pflanzen aus der natürlichen Ordnung der Cacteen ähnliche Eigenschaften besitzen, zumal sich thatsächlich die Frucht einiger anderer Arten bei fieberhaften Zufällen als wirkend erwiesen hat.

Caesalpinaceae.

H. Will**) giebt eine vereinfachte Prüfungsvorschrift auf verseifungsfähige Beimengungen von *Balsamum Copaivae,* indem er, anstatt jedes Mal die vorgeschriebene Mischung von Normalkalilauge mit absol. Alkohol frisch darzustellen, 1 g Balsam in 24 cc Alkohol auflöst und mit der viel titerbeständigeren Normalkalilauge bis zur schwachen Röthung versetzt. Hierauf fügt er noch 6 cc Normalkalilauge hinzu und titrirt nach $^1/_4$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Normalsalzsäure zurück. Zusätze von Colophonium oder Terpenthin kann man nach dieser Vorschrift nicht ermitteln, weil diese Harze keine Verseifungszahl besitzen.

*Cortex Hymeneae Courbaril****) stammt aus Brasilien. Vulg. Bez.: Jatahy. Die Rinde enthält sehr wohlriechendes Harz.

Detarium Senegalense Gmll. Heckel u. Schlagdenhauffen†)

*) British Medical Journ. 1890, No. 1515, 70.

**) Apoth.-Zeit. 1890, V, 782.

***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 101.

†) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 401 u. 475, d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 424.

haben diese Pflanze Westafrika's, welche dadurch besonderes Interesse bietet, dass in Analogie mit Amygdalus communis und Jatropha Manihot davon 2 Varietäten existiren, von denen die eine wohlschmeckende, süsse Früchte, die andere bittere und giftige Früchte besitzt, einer botanischen und chemischen Untersuchung unterzogen. Es geht daraus hervor, dass die beiden Varietäten morphologisch Verschiedenheiten darbieten, indem insbesondere die Blätter der bitteren Varietät um ein Drittel breiter und länger als die der süssen sind. Ausserdem trägt das Ovarium bei der bitteren Spielart ein grades oder schwach gekrümmtes Pistill, welches die längsten Staubgefässe an Länge bedeutend übertrifft und mit einer kopfförmigen Narbe endigt, während bei der süssfrüchtigen Spielart die Staubgefässe die Griffel an Länge übertreffen, bogenförmig gekrümmt sind und kein deutliches Stigma capitatum besitzen. Bei Amygdalus communis besitzt ja die giftige bittere Varietät die kleineren Blätter. Erwähnenswerth ist ferner, dass die Gattung Detarium, welche früher als eine besondere Unterfamilie der Familie der Swartzieae angesehen wurde, wenn sie auch jetzt allgemein den Caesalpineen zugezählt wird und in dem Bau der Blüthe grosse Aehnlichkeit mit Copaifera zeigt, doch durch die Steinfrucht an die Amygdaleen und Chrysobalaneen erinnert. Ein chemischer Unterschied zwischen der süssen und bitteren Frucht wurde nicht constatirt. Besonders auffällige Bestandtheile wurden weder im Perikarp noch im Mesokarp und in den Samen angetroffen.

Die hellbraune Pulpa des Mesokarps enthält 7,76 % Glykose und 2,728 % Weinsäure. Die Samen enthalten in 100 Th. 4,8 Wasser, 10,8 fettes Oel, 34,5 lösliches und unlösliches Amylum, 3,6 fixe Salze, 3,7 Cellulose, 12 lösliche und 29,5 unlösliche Albuminate.

Untersuchung von Gummi arabicum und Gummi Senegal. Nachfolgenden Gang schlägt L. Liebermann *) zur Untersuchung der beiden genannten Gummisorten vor. Gummi arabicum bildet rundliche oder eckige, haselnussgrosse, farblose bis bräunliche, stark lichtbrechende Stücke, das Senegalgummi hingegen farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche weissliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die im Innern glänzend und durchsichtig und gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmartig geringelt sind. Löst sich die zur Untersuchung vorliegende Masse nur unvollständig in lauwarmem Wasser, so sind Beimengungen von Kirschgummi oder dergleichen darin enthalten; löst sich dieselbe klar bis auf kleine Holzpartikelchen, so liegt arabisches Gummi vor, wenn die Holzsplitter röthlich, Senegalgummi, wenn dieselben schwärzlich gefärbt sind. Zur weiteren Prüfung versetzt man nun die wässerige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfersulfatlösung, erwärmt schwach und filtrirt.

---

*) Aus Chem. Zeitg. durch Apoth. Zeit. 1890, V, 273.

a) Filtrat, dasselbe enthält Dextrin, wenn es beim Kochen deutliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul zeigt.
b) Niederschlag. Die in demselben enthaltenen Gummisäuren werden durch Lösen des Niederschlags in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Alkohol erhalten.

Diese so resultirenden Gummisäuren geben mit einem Ueberschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, entweder einen sich zusammenballenden, in die Höhe steigenden, oder einen in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilten Niederschlag.

Zusammengeballter Niederschlag:
Arabisches Gummi.

Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.

Niederschlag ballt sich nicht:
Senegal Gummi oder Gemenge von Senegal u. arabischem Gummi.

Wird die wässerige Lösung beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb gefärbt, so liegt ein Gemenge von arabischem und Senegalgummi vor, färbt sie sich nicht oder nur schwach gelblich, so ist nur Senegalgummi vorhanden.

Neuerdings scheint wieder *echtes Kordofangummi über Mogador* ausgeführt zu werden. Wenigstens hat Holmes*) ein weisses Gummi von Mogador beschrieben, welches in seinen Eigenschaften ganz mit Kordofangummi übereinstimmt; nach Maben wird jedoch ein weisses, von Acacia arabica W. abstammendes Gummi, sog. „weisses Berberei- oder Mogadorgummi" von Mogador ausgeführt, welches mit dem von Holmes für Kordofangummi gehaltenen Product identisch ist.

Wattlegummi von J. H. Maiden**). Infolge des im Laufe der letzten Jahre sich bemerkbar machenden Gummimangels glaubte man in den zahlreichen gummiliefernden australischen Acaciaarten geeignete Ersatzmittel zu finden, zumal einige dieser Pflanzen z. B. A. homalophylla Cunningham, A. pendula und A. sentis ein dem besten Kordofangummi nur wenig nachstehendes Product liefern. Da jedoch meist nur die aus dem Inneren Australiens stammenden Sorten sich vollkommen lösen, während diejenigen der Küstengegenden infolge ihres Metarabingehaltes, eine bei weitem geringere Löslichkeit zeigen, so darf man in Anbetracht des Umstandes, dass jede Arbeit in Australien theuer bezahlt werden muss, wohl kaum annehmen, dass dem Wattlegummi als Handelsartikel eine grosse Zukunft bevorstehen wird. Die verschiedenen Arten können in der Hauptsache in drei Gruppen getheilt werden, nämlich in solche, die kein, beziehentlich wenig und viel Metarabin enthalten, demnach mehr oder weniger löslich sind. Zu der ersten Kategorie gehören die oben bereits angeführten Arten, welche

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, p. 719.
**) Pharm. Journ. 1890, p. 869 u. 980.

vollständig frei von Metarabin sind. Der zweiten Klasse gehören an A. binervata, A. dealbata Link, A. elata, A. glaucescens, A. penninervis. Bei diesen Sorten ist schon ein Metarabingehalt von 4—12 % zu verzeichnen. Die Pflanzen der dritten Gruppe sind A. decurrens Willd, A. mollissima Willd, A. vestita. Hier schwankt der Metarabingehalt von 9,2—41,07 %.

Calycanthaceae.

Die Samen von Calycanthus glaucus W. von H. W. Wiley*). 100 lose Samen besitzen ein Durchschnittsgewicht von 21,1964 g, jeder Same wiegt demnach ungefähr 0,200 g. Hülsen und Samen enthalten eine beträchtliche Menge Eiweissstoffe, die man durch Alkohol auszuziehen vermag, die Samen enthalten davon gerade zweimal so viel als Weizen. Merkwürdigerweise sind dieselben auch fast gänzlich stärkefrei, eine abgekühlte Samenabkochung gab nur eine ganz schwache Reaction mit Jodlösung. Statt 39 % Oel, wie Dr. Eccles, fand Wiley 47 %. Das Oel hat eine schwach gelbe Farbe und einen eigenthümlichen Geruch. Das ausgepresste Oel besitzt ein spec. Gewicht von 0,911, das mit Petroleumäther ausgezogene und gereinigte ein solches von 0,9058; für ersteres beträgt die Jodabsorption 129,53 %, für letzteres 128,66 %. Flüchtige Säuren besitzt das Oel nicht, die festen Fettsäuren krystallisiren bei 12,5 °. — Auch enthalten die gesammten Fruchttheile der genannten Pflanze eine reichliche Menge Zucker. Das in den Calycanthussamen enthaltene Alkaloïd wurde durch Dr. R. G. Eccles von Brooklyn entdeckt. Er isolirte es durch Versetzen des ausgezogenen Oeles mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50), Entfernen des Oeles durch Petroleum, Abstumpfen der Acidität durch Ammoniak bis über die Neutralisation hinaus und Ausziehen des Alkaloïds durch Aether. Die Ausbeute ergab 0,027 % des Oeles. Die von diesen befreiten und dann durch eine Mischung von Petroleum und Spiritus ausgezogenen Samen gaben an Aether, Alkohol, Chloroform oder eine Mischung von Aether und Alkohol nur eine kleine Menge Alkaloïd ab. Den höchsten Alkaloïdbetrag, und zwar circa 4,25 % (?), erzielt man nach folgender Methode: 10 g Samenpulver werden mit 100 cc verdünnter Schwefelsäure 1 : 50 bei einer Temperatur von 35 ° C. vier Tage lang digerirt, hierauf die emulsionsähnliche Flüssigkeit vermittelst Ammoniak stark alkalisch gemacht, mit Aether geschüttelt und die sich dann abtrennende ätherische Schicht abgehoben und abgedampft. Das so gewonnene Extract wäscht man mit ungefähr 100 cc verdünnter Schwefelsäure aus, befreit diese Lösung von fettigen Stoffen, macht sie dann mit Natriumhydrat stark alkalisch und schüttelt abermals mit Aether aus. Dieser hinterlässt bei rascherem Abdampfen federähnliche, bei schnellerem dreieckähnliche Krystalle. In den Hülsen wies man 0,85 % eines

*) Aus Amer. chem. Journ., Dec. 1889 d. Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 2, 96.

amorphen, alkaloïdähnlichen Principes nach, welches auch kleine Spuren von Calycanthin enthält. Dieses, dessen Formel als $C_{18}H_{40}O_{11}N_6$ angegeben wird, soll mit Salpetersäure eine grüne, mit Schwefelsäure eine blassgelbe, mit Schwefelsäure und Zucker eine lang anhaltende purpurne, sich schliesslich in blau umändernde Färbung geben. Durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat wird das Präparat ziegelroth gefärbt.

Capparidaceae.

Capparis coriacea *). Die Frucht wird seit einiger Zeit unter dem Namen *Simulo* als Mittel gegen Epilepsie und Hysterie in den Handel gebracht. Die Frucht ist länglich-rund, etwa 2 cm lang, am oberen Ende zugespitzt, gestielt und von bräunlicher Farbe. Die ca. 1 mm dicke Fruchtschale umschliesst die linsengrossen, braunen, in ein Mus eingebetteten Samen, welche in Wasser eingelegt, schleimig werden. Der Same wird vollständig von den vielfach gefalteten Cotylen und dem Würzelchen ausgefüllt. Der Geschmack des Fruchtmuses ist adstringirend, der des Samens ekelhaft und etwas scharf. Die Epidermis ist von einer starken Cuticula überlagert. In den äusseren Parthien der Fruchtschale sind zahlreiche Zellen, einzeln oder in Gruppen, in stark verdickte Steinzellen umgewandelt. Daneben finden sich einzelne Zellen mit gelbbraunem, aus Gerbsäure bestehendem Inhalt. Ausserdem findet sich Stärke in kleinen Körnern. Die Epidermiszellen der Samenschale sind häufig haarartig ausgewachsen und erstrecken sich in das umgebende Fruchtmus. Die folgende Schicht der Samenschale besteht aus braunen, stark zusammengepressten Zellen, auf die eine meist einfache Schicht von Steinzellen folgt. Darauf folgen wiederum Zellen mit stark verdickten Wänden. — Die Zellen des Embryo sind dünnwandig und enthalten Aleuronkörner sowie fettes Oel.

Caprifoliaceae.

Viburnum prunifolium L. von J. Holfert **). Von dieser in den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas einheimischen Caprifoliacee kommt die Wurzelrinde unter dem Namen „*Black haw*" in den Handel. Die Droge, von welcher der Verfasser eine ausführliche anatomische Beschreibung giebt, besteht aus einem Gemisch der Rindenstücke älterer Wurzeln und ganzen Stücken der jungen und jüngsten Wurzeln und Nebenwurzeln. Neben einer Tinctur aus dieser Droge, welche im Verhältniss 1 : 10 mit Spiritus dilutus bereitet ist, kommen ein trockenes und ein eingedicktes Extract in den Handel, sowie ein Fluidextract, mit 75 %igem Alkohol bereitet. Viburnin ist die aus einem alkoholischen Auszuge ausgefällte resinoide Substanz. Cort. Viburn. prunif. rad.

---

*) Chem. Zeitg. 1890, No. 21.
**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 37.

soll ein Tonicum und Sedativum sein, welches bei drohendem Abort angezeigt erscheint.

Ueber die Hauptbestandtheile der Blätter von Cephalanthus occidentalis Linn., Cephalanthin und Citronensäure, sowie über den Werth der Trennung der Citronensäure von Aepfelsäure als Magnesium- resp. Ammonium-Verbindungen von Edo Claassen*). Verfasser weist entgegen anderen Angaben darauf hin, dass der Bitterstoff aus den Blättern von Cephalanth. occident L. sehr leicht und vollständig mittels ammonhaltigen Wassers ausgezogen werden kann. Im übrigen sind die Resultate der Arbeit folgende: 1. Die Blätter von Cephalanth. occidental. enthalten neben Cephalanthin Citronensäure, aber keine Weinsäure oder Aepfelsäure. 2. Die Trennung der Citronensäure von Aepfelsäure durch Behandlung der scharf getrockneten Magnesiumverbindungen mit kaltem Wasser ist zu verwerfen, wenigstens bei Gegenwart einer grösseren Menge anderer organischer Substanzen, weil nach den ausgeführten Versuchen sämmtliches Citrat in der Lösung bleibt, in der sich nur Malat befinden soll. 3. Die Trennung beider durch Behandlung der trockenen Ammonverbindungen mit absolutem Alkohol liefert gute Resultate, wohl die besten unter den bekannten Methoden, da das Malat darin leicht löslich ist. 4. Wird Ammoncitratlösung mit überschüssigem Ammon, Chlorcalcium und einer hinreichenden Menge Alkohol versetzt, so entsteht ein Niederschlag, aus dessen Lösung in wenig verdünnter Salzsäure nach Zusatz von überschüssigem Ammon durch Kochen und sofortiges Filtriren der siedend heissen Flüssigkeit sämmtliche Citronensäure als Calciumcitrat in Form eines schweren, weissen Pulvers auf dem Filter erhalten wird. Bei genauen quantitativen Analysen ist es empfehlenswerth, das Filtrat nochmals zu kochen, um einen in demselben zuweilen, besonders bei langsamem Filtriren, noch vorhandenen geringen Antheil zu gewinnen.

Caryophyllaceae.

Ueber ein in Herniaria glabra L. enthaltenes Alkaloïd von Schneegans**). Ausser anderen schon bekannten Körpern fand der Verfasser in dem Kraute geringe Mengen eines Alkaloïdes, für welches er den Namen *Paronychin* vorschlägt. Das Alkaloïd stellt eine dicke braune Flüssigkeit von widerlichem Geruche dar, die in Wasser schwer löslich ist. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Phenolphthaleïn, bläut aber rothes Lackmuspapier. In Aether und Alkohol ist das Alkaloïd leicht löslich Die essigsaure Lösung zeigt folgende Reactionen: Phosphorwolframsaures Natrium, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure bewirken gelbe Niederschläge. Jodjodkalium bewirkt einen braunrothen und Kaliumplatincyanür einen gelbbraunen Niederschlag. In der salzsauren

*) Amer. Pharm. Rundschau 1890, 8, 12.
**) Journ. d. Pharm. v. Elsass-Lothr. 1890, 17, 206.

Lösung bewirkt Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder amorph ausfällt. Oxydirende Agentien rufen in der essigsauren Lösung charakteristische Färbungen hervor. Giebt man zu 3—4 Tropfen einer verdünnten Lösung von Ceriumsulfat in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen der essigsauren Alkaloïdlösung, so entsteht violette Färbung. Eine schwach gelb gefärbte Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz der Alkaloïdlösung tiefblau. Ein näheres Studium dieses Alkaloïds dürfte angezeigt sein.

Chenopodiaceae.

Gummiartige Ausschwitzung an Zuckerrüben von Ed. O. v. Lippmann*). An einigen grösseren, noch unreifen Zuckerrüben, die längere Zeit in Papier eingeschlagen gelegen hatten, hatten sich in der Furche, welche die Rübe zu umziehen pflegt, harzartige Tropfen ausgeschieden und waren zu einer völlig erhärteten Masse zusammengeflossen. Dieselbe war lichtgelb, hart und spröde und in jeder Hinsicht dem bekannten Pflanzengummi ähnlich. Bei der Hydrolyse zerfiel sie in Arabinose und Galaktose, und zwar derartig, dass aus einem Molekül der Substanz je ein Molekül der beiden Zuckerarten abgespalten wurde. Ein Körper, welcher unter Aufnahme von Wasser in $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_{12}O_6$ zerfällt, könnte als einfachste Formel $C_{11}H_{22}O_{11} - H_2O$ oder $C_{11}H_{20}O_{10}$ haben, womit die Zahlen der Elementaranalyse gut übereinstimmten. Zur weiteren Untersuchung fehlte es an Material, welches wahrscheinlich nur zufälligen Umständen sein Entstehen verdankt.

Cedrelaceae.

Das Gummi des Leopardbaumes, Flindersia maculosa von J. H. Maiden**). Die auch Flindersia strzeleckiana genannte, in Neu-Süd-Wales und Queensland einheimische Stammpflanze ist ausgezeichnet durch eine auffällig gefleckte Rinde. Aus Stamm und Zweigen rinnen grosse Mengen schleimähnlicher, bernsteinfarbener Massen von angenehmem Geschmack, die von den Einheimischen sowohl gegessen als auch als Mittel gegen Diarrhöen benutzt werden. Im getrockneten Zustand kann das Exsudat als ein geeigneter Ersatz für Gummi arabicum empfohlen werden, zumal es sich leicht und vollständig in kaltem Wasser auflöst. Die vom Verfasser untersuchten Muster enthielten 80 bis 81 % Arabin, 16 bis 17 % Wasser, 2 bis 3 % Asche.

Ueber Cedergummi, Cedrela australis F. v. M. von J. H. Maiden***). Das vom Verfasser untersuchte Muster ist von blassgelber Farbe, ja fast farblos und besteht aus dünnen, langen

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3564.
**) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 540.
***) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1063.

Thränen. Zwischen den Zähnen fühlt es sich lederartig an, in kaltem Wasser schwillt es sehr auf, löst sich dann innerhalb 24 Stunden fast gänzlich und bildet eine farblose, schwach wolkige Lösung, ähnlich der von gutem arabischen Gummi. Das Ungelöste besteht aus einem kleinen Procentsatz Metarabin. Das Cedergummi ist gewissermaassen ein Bindeglied zwischen der Gruppe der arabischen Gummiarten, die sich beinahe ganz und gar in Wasser lösen und denen der Metarabingruppe, die in Wasser aufschwellen. Infolge seines guten klaren Schleimes wäre das Cedergummi, falls es in grösseren Mengen erhaltbar sei, eine gute Acquisition für den Markt. Es enthält 68,3 % Arabin, 6,3 % Metarabin, 19,54 % Feuchtigkeit und 5,16 % Asche.

Clusiaceae.

Ueber die Rinde von Quina Morada (Pogonopus febrifugus Benth. Hook.) schrieben P. N. Arata u. F. Canzoneri *). Die Rinde ist in Bolivien und im Norden Argentiniens als Cascarilla oder Quina morada bekannt. Auf der Aussenfläche hat sie eine ziemlich unregelmässige Structur, auf der Innenfläche ist sie schuppig, ihre Farbe variirt vom Gelblich-weissen bis zum Röthlichen, auf der frisch entrindeten Oberfläche ist sie schmutzigweiss, bei der Berührung weich und schwammig, etwas leichter als Wasser, nahezu geruchlos, von kaum bitterem Geschmack und lässt beim Verbrennen wenig Asche. Aus der Rinde konnten zwei Substanzen isolirt werden, das bläulich fluorescirende Moradin und das Alkaloïd Moradeïn. Um diese darzustellen, wird die gepulverte Rinde mit Alkohol ausgezogen, das Extract mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat behandelt, filtrirt, vom Blei befreit und concentrirt, wodurch man als krystallinischen Bodensatz Moradin erhält. Hierauf versetzt man die Mutterlauge mit Aetzkali und Aether, behandelt das ätherische Extract mit Salzsäure und reinigt den entstandenen Niederschlag von salzsaurem Moradeïn durch Auswaschen mit Natronlauge und Wasser. — Die Zusammensetzung des Moradins entspricht entweder der Formel $C_{21}H_{18}O_8$ oder der $C_{16}H_{14}O_6$; es krystallisirt in schlanken, farblosen Nadeln oder in grossen wasserfreien Prismen, die bei 201 bis 202 ° schmelzen, hat den Charakter einer Säure, jedoch konnte keines seiner Salze dargestellt werden. Alkalien vermehren und Säuren — mit Ausnahme der Essigsäure — vermindern die Fluorescenz seiner Lösungen. Eisenchlorid giebt eine grüne Färbung und nach gewisser Zeit auch einen grünen Niederschlag, Goldchlorid eine blaue Färbung und grünen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine gelbe Lösung, aus welcher es durch Wasserzusatz wieder niedergeschlagen wird. Obgleich es kein Glykosid, reduciert es beim Erhitzen Fehling's Lösung, Silber- und basisches Bleinitrat. In alkalischer Lösung wird es durch Kaliumpermanganat zu Chinon oxydirt. Beim

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 854.

Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Moradin in Oxalsäure, beim Kochen mit 4 %iger Säure in Hydrochinon und Chinon. Triacetylmoradin krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in weissen, durchscheinenden Prismen, die bei 177 bis 178° schmelzen. Es zeigt keine Fluorescenz und hat auch keine sauren Eigenschaften. In der Kälte ist es in Alkalien unlöslich, in der Wärme wird es durch dieselben zersetzt. Moradeïn krystallisirt in undurchsichtigen, farblosen, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser wenig löslichen Prismen. Es schmilzt bei 199 bis 200° und giebt im Allgemeinen die Reactionen eines Alkaloïds, es bildet ein wohl krystallisirtes Platinchlorid- und Goldchlorid-Doppelsalz.

Compositae.

Ueber Artemisia frigida Willdenow von F. A. Weiss*). Die von den Medicinmännern der westindischen Stämme häufig angewandte Pflanze ist in Kolorado unter dem Namen Sierra salvia bekannt und wurde auch bald von den ersten Ansiedlern benutzt. Sie gilt als eines der besten Fiebermittel, und sollen ihre medicinischen Eigenschaften durch einen kleinen Zusatz von spanischem Pfeffer verstärkt werden; auch als Diureticum und Catharticum geniesst sie einen gewissen Ruf. Das Fluidextract empfiehlt man bei Rekonvalescirenden nach Scharlach und Diphtherie. Die Artemisia frigida wächst in den Rocky Mountains in einer Höhe von 4500 bis 9000 Fuss englisch und liebt trockenen Standort. Der untere, perennirende Theil der Pflanze besteht aus einem kleinen Büschel graugrüner Blätter, die aus ihrer Mitte zahlreiche, schlanke, faserige, einjährige Schösslinge treiben. Die Pfahlwurzel ist selten länger denn 5 Zoll und hat zahlreiche Faserwürzelchen. Obgleich die Artemisia frigida eine wenig wasserreiche Pflanze ist, bewahrt sie auch während der heissen Sommermonate ihre Lebensfähigkeit. Auf magerem Blüthenboden entwickelt sie einen traubigen Blüthenstand, auf fettem eine Rispe, jeder Blüthenstiel trägt eine sammtartige Braktee; das Receptaculum ist mit einem dichten, eng geschlossenen Involucrum umgeben, auf dem 20 bis 30 kleine, dunkle Achaenen stehen. Angewendet werden Stiele, Blätter und die Blüthenköpfe, eine Mischung dieser Theile ergab bei der Analyse 12 % Feuchtigkeit, 9,5 % Asche, 5,5 % Petrolätherextract, enthaltend flüchtiges Oel, Fett, Wachs und Chlorophyll, 2,5 % ätherisches Extract, das einen Bitterstoff enthält, 2,75 % alkoholisches, Tannin und Bitterstoffe enthaltendes Extract und 67,75 % in Wasser lösliche Stoffe. Die Asche besteht aus Sulfaten, Phosphaten und Karbonaten von Kali, etwas Magnesium, Calcium und Eisen und einer Spur Natrium. Behandelt man den durch Gerbstoff in der wässerigen Lösung erhaltenen Niederschlag mit Bleioxyd, zieht mit Alkohol aus, entfärbt mit Thierkohle,

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 484.

dampft ab und reinigt mit Aether, so resultirt eine halb durchsichtige, bittere, in Alkohol oder Aether lösliche, in Chloroform jedoch unlösliche Masse, die wahrscheinlich aus einem Glykosid besteht.

Ueber Hysterionica Baylahuen von G. Baillé*). Die Hysterionica Baylahuen stammt aus Chili, ihr Aufguss wird dort vielfach als Antidiarrhoicum benutzt. Alle Theile dieser Pflanze sind, ähnlich wie bei der ihr nahe stehenden Species der Grindelia robusta, mit einem harzigen, gelben, specifisch riechenden Exsudat bedeckt, welches die Wasserverdunstung der auf ganz trockenem heissen Boden wachsenden Pflanze zu verhüten bestimmt ist. Sie wurde in zwei Arzneiformen zu therapeutischen Versuchen vom Verfasser angewendet: 1. als Infusum (1 : 150), 2. als alkoholische Tinctur (1 : 5). Die alkoholische Tinctur bewirkte zu 20 Tropfen, in einem schleimigen Vehikel gegeben, bei chronischen Bronchitiden eine Verminderung sowie leichtere Löslichkeit des Sekretes, welches dabei einen unangenehmen, durch Zersetzungen bedingten Geruch nach mehrtägiger Medication verlor. In der Form des Infusums erwies sich die Pflanze als ausgezeichnetes Antidiarrhoicum, ganz besonders bei den Diarrhöen der Phthisiker. Bei Cystitiden nahm der üble Geruch und die Trübung der Urine ab und ihre Reaction wurde wieder sauer. Verfasser verwandte auch die alkoholische Tinctur in Watte imprägniert auf entblössten Wundflächen, wobei das sich abscheidende Harz eine schützende, antiseptische Decke, ähnlich wie Kollodium, bildete.

Nach H. H. Rusby**) enthält die Pflanze ein flüchtiges und ein fettes Oel, letzteres ist in beträchtlichen Mengen in der Pflanze vorhanden und besitzt auch denselben Geruch, der die Pflanze auszeichnet. Ausserdem enthält sie in ziemlicher Quantität ein braunes, saures, klebriges Harz von beissendem Geschmack. Ausser dem Harz und dem Oele, welch beiden Baillé die medicinischen Eigenschaften der Pflanze zuschreibt, enthält dieselbe auch noch etwas Gerbstoff. Ein Alkaloïd konnte aber bis jetzt in derselben noch nicht nachgewiesen werden. — Verfasser hat sich mit vieler Mühe ein Exemplar der seltenen, in dem felsigen Hochgebirge Südamerika's heimischen Pflanzen zu verschaffen gewusst. Den Geschmack der Pflanze findet er ähnlich dem der Fabiana imbricata, Pichi-Pichi, insbesondere erinnert das die Pflanze bedeckende Harz an das von letzterer Pflanze. Dasselbe ist auch im Innern der Hysterionica Baylahuen durch zahlreiche Gänge sehr vertreten. Bei den Landleuten der Provinz Coquimbo gilt sie als Mittel gegen Frauenleiden und dient auch zur Ausheilung von Wunden der Pferde und Kühe. Der Stamm der Pflanze ist holzig, cylindrisch, verästelt, klebrig und leicht gefurcht; die langen Aeste dagegen sind glatt, im oberen Theile übernickend,

*) Durch Med.-chir. Rundschau 1889, 887.
**) Drugg. Bull. 1890, Vol. IV, No. 2.

jeder Ast ist gekrönt von einem einzelnen Blüthenköpfchen. Die Blätter sind dick, lederartig, spatel- bis keilförmig, am Stamme aufsitzend und nach der Basis hin verengt, in der Mitte dagegen leicht gewölbt und auch mit kräftigen, dicken Zähnen besetzt. Auf beiden Seiten sind sie glatt, aber klebrig, einen Zoll lang, 4 bis 6 Linien breit. Das glockenförmige Involucrum wird von vierreihigen Schuppen gebildet, deren äussere blattartig, deren innere lanzettlich-linear zugespitzt sind. Die Achaenen sind sehr glatt, der Pappus selbst hat eine gelblich-rothe Färbung.

Ueber Tanacetum umbelliferum berichtet David Hooper*). Die Wurzel von Tanacetum umbelliferum, sweet pellitory (süsses Mauerkraut), Bozidan, Micha-akkalkara wird als Aphrodisiacum, Tonicum und Purgativum angewendet, auch schreibt man der Droge abortive und wurmabtreibende Eigenschaften zu. Ihre Oberfläche ist gefurcht, der Bruch schwer, der weissliche Innentheil von harter Consistenz, ihr Geschmack ekelhaft süss, etwas säuerlich nachschmeckend, der Geruch ähnlich dem des Chaulmugraöles. Aether zieht 1 %, Alkohol 8,6 % und Wasser 25,1 % aus, das ätherische Extract hat den specifischen Geruch der Droge und setzt sich zusammen aus einer weisslichen, körnigen, fettartigen Masse und einer leicht röthlich-braunen Flüssigkeit. Erstere besteht hauptsächlich aus krystallinisch angeordneten Wachsbüscheln, die sich in Petroleumäther und kochendem Alkohol lösen, bei 70° schmelzen und auf Platinblech mit russiger Flamme verbrennen; letztere liefert beim Verdampfen einen sauren Rückstand, der auf der Zunge ein betäubendes Gefühl erzeugt und reichlichen Speichelfluss hervorruft. Behandelt man denselben mit Petroläther, so hinterbleibt ein braunes Harz, das sich in starkem Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst und in NH_3, kaustischen und kohlensauren Alkalien unlöslich ist. In H_2SO_4 löst es sich mit rothbrauner Farbe unter Buttersäuregeruchentwicklung und zeigt grosse Verwandtschaft mit dem Pyrethrin, mit dem es auch identisch sein dürfte. Ausserdem fand Verfasser in dem alkoholischen Wurzelextract Fehling's Lösung reducirenden Zucker und eine organische Säure, die mit Bleiacetat einen orangefarbenen Niederschlag giebt, sein Suchen nach einem Alkaloïd war erfolglos. — Das Vaterland der Stammpflanze ist Persien, Verwendung findet die Wurzel in Indien.

Nach Vin Arny**) verdankt *Parthenium Hysterophorus L.* ihre Bitterkeit nicht einem Alkaloïde, sondern einem in Wasser, Alkohol und Chloroform löslichen Glykoside, das jedoch nur als braune amorphe Masse erhalten wurde.

Holmes***) beschreibt die *Früchte von Kraussia coriacea*, die den Wachholderbeeren ähnlich aussehen und unangenehmen Geruch besitzen. Dieselben kommen aus Natal, wo sie zu Ver-

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 143.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 121, d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 239.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 117.

giftungen Anlass gegeben haben sollen. Versuche an einem Frosch und an Ratten hinsichtlich der physiologischen Wirkung, welche Cask auch an sich selbst anstellte, zeigten, dass die Beeren nicht giftig seien. Da nun nach Berichten von Brown die Blätter von Acocantheca venerata und Acocantheca spectabilis täuschende Aehnlichkeit besitzen mit denen von Kraussia coriacea, überhaupt die Pflanzen im ganzen Habitus sich ähneln, ausgenommen die Früchte, die bei Acocantheca einer kleinen Pflaume gleichen, da ferner Acocantheca eine giftige Pflanze ist, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Vergiftung auf Acocantheca zurückzuführen ist.

Smythe*) isolirte aus *Gnaphalium polycephalum* das aromatische Princip als eine hellgrüne, halbfeste Masse.

Eupatorium purpureum L. Henry Trimble**) ist der schon von Maisch, beziehungsweise J. O. Lloyd, gemachten Angabe näher getreten, dass die Wurzeln von Eupatorium purpureum ein neutrales, krystallinisches Princip enthalten sollen, das in heissem Alkohol ganz, in kaltem wenig löslich sei, von Wasser gar nicht gelöst werde, mit verdünnten Säuren keine Salze bilde, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt werde, geschmacklos und ohne medicinischen Werth und vielleicht mit Quercitrin identisch sei. Die durch Trimble veranlasste Untersuchung der Eupatoriumblätter ergab keinen Gehalt derselben an aussergewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen. Später liess er dann das Rhizom mit den darangewachsenen Würzelchen durch G. Herbert Ray untersuchen, dessen Arbeiten zunächst auch noch keine vollbefriodigenden Resultate ergaben, er fand ebenfalls nicht das oben erwähnte krystallinische Princip. — Eupatorium purpureum, auch „Purple Boneset" Trumpet Weed, Gravel Root oder Queen of the Meadow genannt, leitet ihren Namen von dem purpurn gefärbten Stamm und den ebenso farbigen Blüthen ab. Wurzelstock und Nebenwürzelchen haben medicinische Verwendung. Sie wächst vorzugsweise in Niederungen und erreicht eine Höhe von 3 bis 12 Fuss und noch mehr. Das horizontale, zähe, schwer brüchige Rhizom ist 1 bis 4 Zoll lang und 1/2 bis 3/4 Zoll dick, es ist besetzt mit dünnen, aber harten Würzelchen. Aeusserlich ist es bräunlich-schwarz, innerlich gelb, das Mark dunkler als die übrigen Theile, der Geruch wenig, aber specifisch, der Geschmack bitter und die Rinde dünn. Die Nebenwürzelchen sind etwas heller in Farbe, 4 bis 8 Zoll lang, mit einer dicken, leicht zu entfernenden Rinde bekleidet, die ein zähes Holz einschliesst. Petroleumäther vermag der fein gepulverten Droge 0,89 % einer aus 0,07 % flüchtigem Oel, 0,53 % bei 60 bis 63 ° C. schmelzendem Fett und 0,29 % bei 100 ° schmelzendem Wachs bestehenden Masse zu entziehen. Aus der so ausgezogenen Droge vermag starker Aether noch 0,25 % auszuziehen. Der ätherische Auszug

---

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 121.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 71.

besteht aus einer harzartigen unkrystallinischen Substanz, die sich nicht in Wasser löste und sich auch keineswegs mit Quercitrin oder Quercetin identisch erwies. Sie schmilzt bei 72 ° C. Die mit Petroleumäther und Aether behandelte Droge gab an absoluten Alkohol noch 1,10 % einer zum grössten Theile in Wasser löslichen Masse ab, die aber auch weder Quercitrin noch Quercetin enthielt, in ihr vermochte man überhaupt nicht Glykoside, Alkaloïde, Gerb- und Gallussäure nachzuweisen. Der in Wasser unlösliche Theil des ätherischen Auszuges gleicht dem Aetherextracte, er schmilzt bei 100° C. Alkoholische Bleiacetatlösung vermochte in der alkoholischen Lösung des in Wasser nicht löslichen Theiles keinen Niederschlag hervorzurufen. In dem wässerigen Extracte fand Ray etwas Citronensäure, im übrigen ist die Droge nach ihm, wie folgt, zusammengesetzt: flüchtiges Oel 0,07 %, Fett 0,53 %, Wachs 0,29 %, gelbes, in starkem Aether lösliches Harz 0,25 %, solches in absolutem Alkohol löslich 1,10 %, Schleim 2,76 %, Dextrin 2,88 %, Saccharose 2,04 %, Glykose 2,29 %, Eiweissstoffe 1,36 %, andere organische in verdünntem Alkali lösliche Materie 2,34 %, Calciumoxalat 1,82 %, verkohlte Substanzen 5,15 %, Cellulose und Lignin 54,80 %, Asche 14,90 %, Feuchtigkeit 7,74 %. Auffällig ist der beträchtliche Gehalt an Cellulose und die geringe Menge der durch gewöhnlichere Mittel ausziehbaren Extractivstoffe. Inzwischen wurde Trimble eine krystallinische Masse gezeigt, die man aus dem Bodensatze des Fluidextractes von Eupatorium purpureum erhalten hatte. Da nun Lloyd von dem von ihm entdeckten krystallinischen Princip der genannten Pflanze gesagt, dass es zu denjenigen Körpern gehöre, die sich nur schwer entdecken lassen, aber wenn sie einmal von ihren natürlichen Genossen in der Pflanze isolirt sind, ganz specielle Charakteristica von sich geben, so beschloss Trimble, ganz nach dessen Vorschrift arbeiten zu lassen. Nach dieser wird die fein gepulverte Wurzel von Eupatorium purpureum mit einer Mischung aus drei Theilen Alkohol und zwei Theilen Wasser ausgezogen, das Perkolat zur Honigsdicke abgedampft und dann unter Umrühren in kaltes Wasser gestellt. Ungefähr nach einem Tage hat sich ein dunkel gefärbter Bodensatz gebildet, die wässerige Lösung wird dann abgegossen und hierauf der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dann kocht man denselben mit einer entsprechenden Menge Alkohols, filtrirt und stellt das Filtrat ins Kalte, es scheiden sich bald bräunlich-gelbe Krystalle aus, die durch Rekrystallisation in heissem Alkohol gereinigt werden und dann eine tiefgelbe Farbe annehmen. Der sich in den Fluidextracten genannter Pflanze bildende Niederschlag enthält eine beträchtliche Menge dieser Substanz, wie sich denn überhaupt in den Fluidextracten mit der Zeit dichte, oft sehr krystallinische Bodensätze ausbilden. Die aus der Wurzel von Eupatorium purpureum erhaltenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Auflösen in heissem Alkohol gereinigt. Hierdurch wurden

sie ausgeprägter, durchsichtiger und heller. Nach nochmaliger Reinigung mit Thierkohle erzielte man ein orangefarbenes, helles Product. Die so gewonnenen prismatischen, büschelförmigen Krystalle schmelzen bei 117,2 ° C., bei einer höheren Temperatur zersetzen sie sich und verbrennen ohne Rückstand. In Wasser sind sie unlöslich, in Petroleumäther kaum löslich, leicht löslich aber in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. Auch lösen sie sich in concentrirter wässeriger Natrium- oder Kaliumhydratlösung, schlagen sich aber sofort bei Zufügung von Wasser nieder. Von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure werden sie nicht angegriffen, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother Farbe, die nachher in's bläulich-grünliche übergeht. Die verschiedenen Analysen ergaben im Mittel 70,98 % Kohlenstoff, 5,41 % Wasserstoff und 23,61 % Sauerstoff. Hiernach dürfte dem Präparate die Formel $C_{12}H_{11}O_3$ vielleicht zukommen, dieser entspräche eine Menge von 70,94 % C, 5,42 H, 23,64 O. Lloyd schlägt für dasselbe den Namen Eupapurin oder Euparin vor.

Die Zusammensetzung sowohl als auch die verschiedenen Reactionen ergeben zur Evidenz, dass wir es hier weder mit Quercitrin $C_{36}H_{38}O_{20}$, noch mit Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11} + 3H_2O$ zu thun haben.

Eupatorium aromaticum L. Blonch*) fand in der in Virginien und Pennsylvanien einheimischen Composite, welche die weissen Schlangenwurzeln des Drogenhandels liefert, neben Inulin 0,6 % eines Oeles von starkem Geruch und beissendem Geschmack.

Lactucarium pulveratum. E. Lieventhal**) empfiehlt Lactucarium im gefrorenen Zustande zu pulvern, welches sehr leicht und schnell gelingen soll.

Beobachtungen über den wirksamen Bestandtheil des Insektenpulvers von E. Hirschsohn***). Derselbe hat einige Versuche über den wirksamen Bestandtheil des Insektenpulvers, über welchen die Angaben in der Litteratur sehr abweichend lauten, angestellt und Resultate erhalten, welche zu weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand auffordern, zumal die Ausführungen des Verfassers nicht erschöpfend sind. Zu den Versuchen kam frisches Insektenpulver — ein persisches und zwei dalmatinische — zur Verwendung, dessen Wirksamkeit durch Versuche mit Schaben festgestellt war. Wurde das Pulver etwa 8 Stunden lang bei 120 ° C. getrocknet, wobei es seinen Geruch vollkommen verloren hatte, so wirkte dieses Pulver in derselben Zeit (3 bis 5 Minuten) tödtend auf Schaben ein, wie das nicht erwärmte Pulver. Es geht hieraus hervor, dass der Insekten vernichtende Körper nicht flüchtiger

*) Am. Journ. Pharm. 1890, p. 124.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 758.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 209.

Natur ist und der Geruch (ätherisches Oel?) des Insektenpulvers nichts mit seiner Wirksamkeit zu thun hat.

Wurde eine Probe des Pulvers mit alkoholischem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und bei Zimmertemperatur getrocknet — wobei dasselbe an Wasser jetzt einen vollkommen neutral reagirenden Auszug gab —, so war die Wirksamkeit des Pulvers in keiner Weise beeinträchtigt, sie hatte weder ab- noch zugenommen. Dieselben Resultate ergaben sich nach dem Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge.

In einer anderen Versuchsreihe wurde das Pulver mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, um zu erfahren, wodurch sich der wirksame Körper ausziehen lässt. Dem entsprechend kamen zur Anwendung: Wasser, Weingeist (95- und 70 %iger), Aether absolutus, käufliches Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Das Pulver blieb zunächst 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit den Flüssigkeiten stehen und wurde nach dem Filtriren noch so lange mit dem Lösungsmittel behandelt, als noch etwas aufgenommen wurde. Der Rückstand wurde entweder bei Zimmertemperatur oder bei 100 ° C. getrocknet. Der Wasserauszug beider Sorten des Insektenpulvers war ziemlich braun gefärbt und zeigte stark saure Reaction. Der Rückstand zeigte gegen Schaben dieselbe Wirkung wie das ursprüngliche Pulver. Auch die Alkoholauszüge (mit 95 %igem und 70 %igem) reagirten stark sauer und waren dunkelgrün gefärbt. Das von der Alkoholbehandlung hinterbliebene Pulver zeigte keine Wirkung. Der Aetherauszug war grüngelb und von saurer Reaction, Chloroform und Benzol gaben gleichfalls dunkel gefärbte Auszüge von saurer Reaction. Schwefelkohlenstoff gab einen intensiv gelben neutralen Auszug. Petroläther lieferte einen Auszug von grüner Farbe mit stark saurer Reaction. In allen diesen Fällen war das zurückgebliebene Pulver wirkungslos. Es lassen sich vermittelst der genannten Lösungsmittel indifferente Pflanzenpulver in auf Insekten wirkende verwandeln. So wurden 10 g Insektenpulver mit Aether behandelt und der Aetherauszug mit 10 g Kamillenpulver — das auf Schaben ohne Wirkung war — gemischt. Nach dem Trocknen an der Luft zeigt dies so behandelte Kamillenpulver dieselbe Wirkung auf Schaben wie das zum Versuche benutzte Insektenpulver. Schüttelt man den Petrolätherauszug des Insektenpulvers mit 70 %igem Alkohol, trennt die alkoholische Lösung und verdunstet, so hinterbleibt eine harzige ölige Masse, die auf der Schleimhaut des Mundes eine eben solche Empfindung hervorrief, wie ein ebenso behandelter Auszug von Pyrethrumwurzel. Ob dieser oder ein anderer Körper der auf Schaben wirkende ist, muss noch durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Mit dem Pyrethrin der Pyrethrumwurzel ist der wirksame Körper des Insektenpulvers nicht identisch, da nach den angestellten Versuchen Pyrethrumwurzel ohne Wirkung auf Schaben ist.

Schlagdenhauffen und Reeb*) ist es gelungen, den wirksamen Bestandtheil des Insektenpulvers zu isoliren, indem sie das durch Chloroform bereitete Extract erst mit Wasser und darauf fünfmal mit immer concentrirterem Alkohol behandelten. Die gesammten alkoholischen Lösungen des Giftes wurden mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft, der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und filtrirt, das Filtrat mit Weinsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; dabei ging in den Aether die *„Pyretrotoxinsäure“* über, eine grünliche, amorphe Masse, die sauer reagirt und in Alkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Subcutan injicirt, bringt die Säure erst ein Erregungs- und dann ein Lähmungsstadium hervor; letzteres ergreift vornehmlich die hinteren Extremitäten. Bei grösseren tödtlichen Gaben werden auch Athmung und Blutkreislauf angegriffen.

H. Thoms**) berichtet über die Prüfung von Insektenpulver, welche sich in erster Linie nur auf praktische Versuche in Bezug auf Insekten tödtende Kraft beschränkt, da chemische Merkmale für die Charakterisirung eines wirksamen Insektenpulvers fehlen.

In einer Arbeit von J. Schrenk***) über *Insektenpulver* werden mikroskopische Merkmale mitgetheilt, an welchen die von verschiedenen Chrysanthemumarten gewonnenen Sorten von Insektenpulvern leicht erkannt werden können. So zeichnet sich Chrysanthemum cinerariaifolium (dalmatinisches Insektenpulver) besonders durch die vereinzelt vorkommenden Collenchymzellen des Stengels aus, ferner durch die geringe Zahl von Sclerenchymzellen, welche den Involucralblättern entstammen, sowie durch die zahlreichen Haare derselben, welche auf einem ein- bis dreizelligen Stiel eine quergestellte lange, mehr oder minder gebogene Endzelle tragen. — Chrysanthemum roseum Web. et Mohr (persisches Insektenpulver) hingegen besitzt reichlichere Collenchym- und Sclerenchymzellen, aber nur vereinzelte Haare. — Beimischungen von sogenannten ungarischen oder russischen Gänseblumen erkennt Verfasser an den mehrzelligen geraden Haaren, deren Endzelle oft angeschwollen und zerrissen erscheint, indem dieselbe wahrscheinlich ein Sekret absondert, während die Haare von Chrysanthemum cinerariaefolium und roseum nicht als Drüsenhaare anzusprechen sind.

Die vielfache Verfälschung des *Insektenpulvers* hat jetzt dahin geführt, dass man auch ein Epizoën vernichtendes Pyrethrum in den Kapkolonien anzubauen begonnen hat. Nach M' Owan****) säet man den Samen in trockenem, nicht zu lehmigen Boden 1 Zoll unter die Oberfläche, worauf er in etwa 30 Tagen keimt.

---

*) Journal d. Pharm. v. Elsass-Lothr., Juni 1890.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 242.

***) Colleg. of Pharm. of the City of New-York 1889, d. Bot. Centralbl. 1890, 160.

****) Pharm. Journ. and Transact. 1890, p. 605, d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 196.

Man setzt die Pflanze, sobald es geschehen kann, $^{1}/_{2}$ Fuss, drei Monate später 1 Fuss auseinander. Man scheint Pyrethrum cinerariaifolium zu bauen. M'Owan nennt die Pflanze *Pyrethrum Willemotii Duch.*, was jedenfalls kein Synonym von Pyrethrum roseum ist. Auch findet sich die Angabe, dass man Samen aus Dalmatien bezogen habe, doch scheinen es die Dalmatiner mit diesen gemacht zu haben wie früher die Holländer mit dem Samen von Myristica moschata; dieselben waren durch starkes Reifen der Keimkraft beraubt. Später hat man die Samen aus Frankreich bezogen.

Siegesbeckia orientalis L. Die Blätter der in Ostindien, China, Südamerika, Mauritius einheimischen Pflanze finden sich im Handel und sind geschätzt als Sudorificum und Alterativum *).

Convolvulaceae.

Ipomoea Purga Hayne. Nach F. A. Flückiger**) wird es seit etwa 20 Jahren immer auffallender, dass der Harzgehalt der Jalapenknollen allmälig abnimmt. 1842 fand Guibourt einen Harzgehalt von 17,65 %, in den nächsten Jahren finden sich Angaben von 10—16 %, während in neuerer Zeit die Hauptmenge der Handelsdroge weniger als 10 % enthält. Andrerseits wurde von Widumann-München in hier gezogenen Knollen 22,74, von Marquart in Casseler Knollen 12 % Harz gefunden. Da die in den Handel kommende Droge in ihrem Aeusseren keineswegs schlechter geworden und ein Rückschritt der Harzbildung im Organismus der Pflanze kaum denkbar, so liegt die Annahme, dass eine theilweise Extraction in betrügerischer Absicht an den Productionsorten geübt wird, sehr nahe, zumal die Harzentziehung durch Waschen mit Alkohol auf das Aussehen der Droge keinen Einfluss hat. Von einem New-Yorker-Haus direct angekaufte Knollen ergaben 16,9 % Harz. Zwei Vorschläge liegen nun vor, um solchen Fälschungen indirect wirksam entgegen zu treten. Der erstere will Anlage einer Jalapencultur in Deutschland, der andere die bisher officinelle Resina Jalapae durch ein reineres Präparat, welches aus dem Samen der ostindischen Ipomoea hederacea Jacq. leicht zu erhalten, ersetzen.

Nicht übereinstimmend mit dieser Beobachtung, wonach der *Harzgehalt der Jalapenwurzel* im Laufe der letzten 20 Jahre in auffallender Weise sich vermindert habe, erweisen sich die von Bellingrodt***) gesammelten, hierauf bezüglichen Aufzeichnungen. Aus diesen geht hervor, dass in den Jahren 1851—59 auf Harz verarbeitete Wurzeln eine Ausbeute von ca. 12 % ergaben, für die Jahre 1860 bis heute wurde eine Durchschnittsausbeute von 11,6 % erhalten, während bei den im letzten Jahre extrahirten Knollen die Ausbeute an Harz sogar 13,1 % betrug.

---

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 101.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1889, 546; Apoth.-Ztg. 1890, 5, 48.
***) Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 86.

Süss*) untersuchte 6 Muster *Jalapenknollen* verschiedener Herkunft auf Harzgehalt und kam zu folgenden Resultaten:

	% Harz.	% ätherlösliches Harz.
1.	7,285	14,0
2.	9,285	10,0
3.	11,00	9,0
4.	14,5	8,0
5.	7,714	12,5
6.	11,771	11,0
Durchschnitt	10,269	10,75

Süss glaubt deshalb eine Herabsetzung der Anforderung der Pharmakopoe empfehlen zu müssen, und zwar auf mindestens 8 % Harz.

Auch Wishart**) beschäftigte sich mit der Droge und fand:

	Alkohol. Extract. Total.	Wasserlöslich.	% Harz.	% ätherlösl. Harz.
1.	14,583	2,816	11,666	12,765
2.	15,625	4,239	10,386	9,523

Nach dem Verfahren der amerikan. Pharmakopoea wurden allerdings nur 9,79 und 8,75 % Harz erhalten.

E Dieterich***) fand die Ausbeute an Resina Jalapae in den beiden letzten Jahren zu 6,6 bis 8,1 % und sieht darin eine Bestätigung der Angaben Flückiger's, dass der Harzgehalt der Jalapen infolge theilweiser Extraction des Harzes am Productionsorte in den letzten zwanzig Jahren zurückgegangen sei.

Zur *Jalapeprüfung* empfiehlt F. B. Raynale****) folgende einfache, kurze und völlig übereinstimmende Resultate ergebende Methode. 5 g pulverisirte Jalape werden in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat 2 Stunden lang mit 85 cc Alkohol von einem spec. Gewichte von 0,820 erschöpft. Der sich an der Spitze des Perkolators bildende Harzring wird in die Ablaufflasche gebracht und dort vermittelst kräftigen Schüttelns unter Zusatz von 15 cc destillirtem Wasser aufgelöst. Hierauf wird der gesammte Flascheninhalt in einer tarirten Abdampfschale bis zu 20 g abgedampft und diese concentrirte Lösung bringt man dann in ein vorher gewogenes Becherglas, das 150 cc destillirtes Wasser enthält, in welchem 7 g Alaun gelöst sind. Die Abdampfschale wird mit 5 cc verdünnten Alkohols in das Becherglas ausgespült. Dann lässt man letzteres wenigstens 12 Stunden lang mit seinem Inhalt bei Seite stehen, bringt sodann die Masse auf ein tarirtes Filter, giesst das Filtrat ein- bis zweimal wieder zurück, bis es vollkommen klar geworden ist. Hierauf wäscht man das Filter mit destillirtem Wasser so lange nach, bis das Ablaufwasser mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt. Nachdem das Filter

*) Amer. Journ. Pharm. 1890, 433.
**) Amer. Journ. Pharm. 1890, 435.
***) Helfenb. Annalen 1889, 108.
****) The pharm. Era 1890, Vol. IV, No. 3, 23.

mit seinem Inhalte vollständig getrocknet ist, ergiebt das Gewicht des letzteren multiplicirt mit 20 den Procentgehalt des Harzes in der Rohdroge an. Soll der Harzgehalt eines Fluidextractes ermittelt werden, so bringt man 5 cc von diesem in die oben beschriebene Alaunlösung und verfährt wie geschildert. — Alaun ist ein ausgezeichnetes Präcipitans für Harze, das verdünnter Essigsäure überlegen ist und gerade in der eben beschriebenen Weise Resultate giebt, die im Vergleiche mit anderen Methoden unbedingt günstige zu nennen sind.

Cruciferae.

Léon Guignard*) theilt über die *Localisation der ölbildenden Principien in den Cruciferen* folgendes mit: Eine grosse Anzahl Cruciferensamen enthalten im öligen Parenchym der Cotyledonen zerstreut eine besondere Art von Zellen, die statt des Oeles Eiweisssubstanz enthalten, durch Millon'sches Reagens lebhaft roth, durch orcinhaltige Salzsäure bei ca. 100° violett gefärbt werden. Diese Reaction liess nach vergleichenden Untersuchungen, die an verschiedenen Pflanzen angestellt wurden, ein Ferment mit Sicherheit vermuthen. Dass man es hier mit einem Ferment zu thun hat, lässt sich am besten nachweisen, wenn man die oben beschriebenen Zellen auf eine reine Lösung von myronsaurem Kali einwirken lässt, was die Entwickelung von Senföl zur Folge hat. Am besten eignet sich zu diesem Versuche Cheiranthus cheiri. Als Sitz des Glykosides, welches durch den Einfluss von Ferment unter Bildung von Oel zersetzt wird, wurden die parenchymatischen Zellen der Wurzel und des Stengels erkannt.

Cucurbitaceae.

C. M. Smith**) hat in der *bitteren Pulpa von Trichosanthes palmata* Roxb. einen neuen grünen Farbstoff constatirt. Die Unterschiede von Chlorophyll liegen im Spektrum und im Verhalten gegen Ammoniumsulfid.

Luffa echinata Roxb. von W. Dymock und C. H. Warden***). Es giebt in Indien 5 Luffaspecies, die im Sanskrit Koshataki und Koshaphala genannt werden, unter Anspielung auf das klappernde Geräusch, das die getrockneten Samen verursachen, finden wir sie dort auch als Goskaha bezeichnet. Die Frucht von Luffa aegyptiaca Mill. ist ein geschätztes Nährmittel, ihr Gewebe liefert die wohlbekannten Frottierbürsten. Wichtiger noch ist die Frucht von Luffa acutangula Ser., in wilder Form trifft man sie unter dem Namen L. amara, womit auf den bitteren Saft und das bittere Fleisch hingewiesen wird. Dieselbe Bitterkeit ist den wilden Formen von L. echinata Roxb., L. graveolens und L. Kleinii ebenfalls eigen, sie haben kleine, mehr oder weniger dornige Früchte.

*) Compt. rend. 1890, 249.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 169 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 606.
***) The pharm. Journ. and Transact. 1890, 997.

Von den Hindus werden sie Devadali oder Devadalika genannt und gleich L. amara als Purgativum und Febrifugum angewendet. Von letzterer sagt Roxburgh: Jeder Theil der Frucht ist ausserordentlich bitter, die Frucht selbst hat heftige cathartische und emetische Eigenschaften. Auch nach J. C. Dickenson hat der Saft von L. amara bittere tonische und diuretische Eigenschaften. Je nach den verschiedenen Landestheilen Indiens führen die genannten die verschiedenartigsten Namen, wie Tito-dhundul und Ghosha-lata, Karvi-turai, Kadu ghoshali und andere. Dr. Kirtikar wurde im Jahre 1887 infolge damit vorgekommener Vergiftungen auf die gefährlichen Eigenschaften von L. echinata aufmerksam. Deren ovoide Frucht hat die Grösse einer Muskatnuss, ist mit zahlreichen, langen, leicht biegsamen Borsten bedeckt, dreifächerig, mit zahlreichen, trockenen Fasern durchzogen und ist mit einer perforirten Spitze gekrönt, der die reifen Samen entfallen. Diese selbst sind klein, eiförmig, flachgedrückt, mit harter, schwarzer Schale und weissen, nicht bitteren Kernen. Gewöhnlich sind es ihrer 18. Die die Samen umschliessende, faserige Substanz ist intensiv bitter. Der alkoholische Auszug der lufttrockenen, von den Samen befreiten Frucht wurde abgedampft, auf dem Wasserbade mit Wasser versetzt und darauf mit Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit enthält viel Chlorophyll und hinterlässt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand. Behandelte man das alkoholische Extract mit Petroleumäther, so erhielt man neben Wachs und Farbstoffen ein in mikroskopisch kleinen, sternförmig angeordneten Nadeln krystallisirtes Princip, das man nicht weiter geprüft hat. Der im Petroleumäther unlösliche dunkle Rückstand lieferte bei der Behandlung mit Aether einen harzartigen, anscheinend mit Colocynthidin identischen Körper, wenigstens waren seine an Katzen erprobten physiologischen Wirkungen denen der genannten Verbindung völlig ähnliche. Das wässerige Filtrat aus der alkoholischen Lösung, das vor dem Kaltwerden leicht gelatinirt, wurde mit Alkohol behandelt und gab an diesen einen gallertähnlichen Körper ab, der sich beim Abdampfen ausschied. Derselbe löste sich in NH_3 mit gelblicher Farbe. Mit Gerbsäure erhielten die Verfasser keinen Niederschlag, mit Fröhde's Reagens in der Kälte eine gelbe Färbung, die sich beim Erhitzen in eine smaragdgrüne umänderte, um beim Erkalten wieder in die gelbe zurückzukehren. Die wässerige, saure Lösung war nach der Behandlung mit Baryumcarbonat nur noch wenig bitter und fällte beim Kochen eine alkalische Kupferlösung. Im grossen und ganzen hat dieses dritte Princip viel Aehnlichkeit mit dem Pektin, unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine Löslichkeit in Alkohol. Die Verfasser nennen es Luffeïn. Es konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Die Samen enthalten ein zweites, nicht bitteres Oel, dem gering eintrocknende Eigenschaften zukommen. Der Sanskrit schon empfahl die Luffa echinata gegen Gallenleiden, Hämor-

rhoiden, Geschwulst, Pththisis, Schlucken, Würmer und Fieber, ausserdem als Brechmittel.

Cupressineae.

Ueber australischen und tasmanischen Sandarac von J. H. Maiden*). Von australischen Sandaracspecies kommen in Betracht: 1. Callitris cupressiformis, C. australis, Frenela rhomboidea var. Tasmanica, F. bentenatii. Es ist dies die „Oster Bay Pine of Tasmania", die in allen Kolonien mit Ausnahme Westaustraliens gefunden wird. Sie liefert ein Harz, das manchmal so klar und durchsichtig wie Wasser ist. Später, ungefähr nach 12 Monaten, nimmt es eine blassgelbliche, bernsteinähnliche Farbe an, verliert aber dabei keineswegs den früheren brillantähnlichen Glanz. Schon bei der leichtesten Verwundung geben die Stämme ihr Harz. 2. Callitris calcarata, Frenela Endlicheri, auch Murray Pine, Black Pine, Red Pine, Scrub Pine, Cypress Pine genannt. Man findet den Baum von Nord-Victoria bis zum Innern von Central-Queensland. Hiervon untersuchte Maiden drei Muster. Das erste hatte eine blasse Farbe und war heller als gewöhnlicher Sandarac, von aussen hatte es einen geradezu mehligen Anschein. In rectificirtem Weingeist war es beinahe gänzlich löslich, nur eine winzige Menge blieb ungelöst. Das zweite Muster hatte den äusseren Anschein und die Consistenz von Manila-Elemi, unterschied sich jedoch von diesem durch seine fleischähnliche Farbe und den reinen Terpenthingeruch. Das dritte Muster, ein ganz frisches Product, zeigte Farbe und Glanz des besten ausgewählten Sandaracs. Rectificirter Spiritus löste es nahezu gänzlich, es blieben nur ca. 1,3 % Rückstand, die Lösung bildete eine schöne, klare, hellgelbliche Flüssigkeit. Petroleumäther löste sogar 22,1 %. 3. Callitris columellaris, Frenela robusta, var. microcarpa. Dieser Baum ist weit verbreiteter als alle übrigen Callitrisbäume, vorzugsweise begegnet man ihm in Neu-Süd-Wales und Queensland, er liefert den Sandarac in reichlicher Menge und schwitzt das Harz während einer ziemlich langen Jahresperiode aus. Das blassgelbe Product wird von rectificirtem Weingeist bis auf 4 bis 5 % gelöst, Petroleumäther nimmt nicht weniger denn 35,8 % auf, wie es überhaupt ein ganz bemerkenswerther Umstand ist, dass Petroleumäther dem australischen Sandarac gegenüber eine so grosse Lösungsfähigkeit documentirt. 4. Callitris verrucosa, Callitris Preisii, Frenela robusta. Das Harz dieser Art gleicht am meisten gewöhnlichem Sandarac und vermag wohl ein wichtiger Handelsartikel zu werden. Man findet es in Form heller, gelblicher Thränen, die dicker und länger als die von gewöhnlichem Sandarac sind. Auf der Aussenfläche hat es eine Unmasse kleiner Sprünge und Risse, wodurch ihm ein schillernder Anschein verliehen wird. Der Geruch der Droge ist angenehm und balsamisch, der Geschmack bitter, aromatisch. Ein anderes Muster stammt

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 563.

von der sogenannten „desert Pine". Es ist eine Waare, die aus weit grösseren Thränen besteht als gewöhnlicher Sandarac und sich in reichlicher Menge am Fusse des Stammes am Boden liegend findet. Die beträchtliche natürliche Ausschwitzung wird durch gelinde Einschnitte in den Stamm sehr unterstützt. Das Product ist durchsichtig, farblos bis hellgelblich, wohlriechend und leicht zerreiblich, schmilzt bereits bei mässiger Temperatur und brennt mit grosser, russiger Flamme, löst sich leicht in Alkohol und ätherischen Oelen und ist beinahe gänzlich auch in Aether löslich. Das letzte von Maiden untersuchte Muster stammte aus dem botanischen Garten zu Sydney. Es war das dunkelste von allen Harzen, die er geprüft, und sah aus wie sehr gefärbter Bernstein, löste sich leicht in Weingeist, mit diesem eine klare, hellgelbe Flüssigkeit bildend. Es blieb ungefähr 2,5 % der Droge ungelöst; Petroleumäther löste 22,8 % derselben.

Bemerkenswerth ist die mannigfache Verwendung des Sandaracs. Die Araber benutzen ihn als Mittel gegen Diarrhöen und schreiben ihm bei hämorrhoidalen Leiden schmerzstillende Wirkungen zu; die Chinesen verwenden das von Callitris sinensis stammende Harz als Reizmittel bei Wundbehandlung, auch bestreichen sie ihre Kleider damit, um sich vor lästigen Insekten zu schützen. In Neu-Süd-Wales mischt man den Sandarac mit Fett und giesst dann aus der Masse Lichter.

Cycadeae.

Macrozamia-(Encephalartos)-Gummi. Das von Maiden*) untersuchte Gummi von *Makrozamia Peroffskyana Regel*, welche in Neu-Süd-Wales und Queensland vorkommt, ist zum grössten Theile in den Stielen der Pflanze enthalten, wenngleich die in den Stielen vorkommende Menge nur eine verhältnissmässig geringe ist. Das Gummi besitzt ein ausserordentliches Quellungsvermögen und enthält ausser geringeren Mengen von Arabin, Zucker, Wasser und Asche in der Hauptsache Metarabin (77,22 %). Dem genannten Gummi sehr ähnlich verhält sich die gleichfalls in Neu-Süd-Wales vorkommende Sorte M. spiralis Miq., deren Metarabingehalt 71,70 % beträgt.

Diosmaceae.

Vergleichung des medicinischen Werthes der drei officinellen Buccoarten von C. J. S. Thompson**). Man hat schon öfters die Wahrnehmung gemacht, dass eine Infusion der Blätter von Barosma serratifolia Willd. sich sowohl in Farbe als auch Geschmack von einer solchen aus den Blättern von B. betulina Bartl und crenulata Hook. unterscheidet. Der wesentliche Bestandtheil der Buccoblätter ist flüchtiges Oel von pfefferminzartigem Geruch, welches das polarisirte Licht beträchtlich nach links dreht. In der Kälte scheidet

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 7.
**) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 420.

es in Form nadelförmiger Kryställchen den ebenfalls nach Pfefferminz riechenden Barosmakampher aus. Nach Hanbury und Flückiger enthalten die Blätter von Barosma betulina 1,56 % flüchtiges Oel. Spica schreibt den therapeutischen Werth der Barosma crenulata dem Gehalte an flüchtigem Oel und bitterem Harz zu. Das ätherische Oel besteht aus krystallinischem Kampher und farblosem, bei 204 bis 206° siedendem, nach Pfefferminz riechendem Oel. Die Analyse weist auf eine Isomere des Borneols, $C_{10}H_{18}O$, hin. Mit Natrium destillirt geht es in einen phenolartigen, hellgelblichen, öligen Körper über, der sich in Wasser kaum löst und in Geschmack und Farbe dem Thymol gleicht. Die ölhaltigen, kreisrunden Zellen an der Unterfläche der Blätter sind bei Barosma crenulata und betulina dichtgedrängter und grösser, als bei serratifolia. Die von Barosma betulina enthalten ungefähr 4,25 % in Aether lösliche harzige Masse von dunkler, olivengrüner Farbe, aromatischem, bitterem Geschmacke und dem ausgesprochenen Buccogeruche. Dieselbe löst sich kaum in heissem Wasser, leichter in Alkohol und ganz leicht in Chloroform. An flüchtigem Oele gaben die Blätter eine Ausbeute von 1,45 %. Die Blätter von Barosma crenulata lieferten 3,75 % Harzmasse und 1,6 % flüchtiges Oel, die von B. serratifolia 3,45 % Harz, das sich jedoch in Farbe und Geschmack von dem aus B. betulina und crenulata unterschied, und kaum 1 % flüchtiges Oel. Beim Verbrennen hinterliessen die Blätter von B. betulina 4,5 % Asche, die von crenulata 4,6 % und die von serratifolia 5,30 %. Man vermuthet, dass die medicinische Wirkung der Buccoblätter durch ihren beträchtlichen Schleimgehalt erhöht werde, da durch diesen die Entzündung der Schleimhäute gemildert und die Heilkraft des flüchtigen Oeles bei chronischer Entzündung und anderen Leiden der Harnwerkzeuge unterstützt werde. Es wird deshalb bei Behandlung derartiger Fälle die frische Infusion auch der Tinctur vorgezogen. Die Infusion der Blätter von B. serratifolia giebt beim Präcipitiren weniger Schleim aus als eine solche aus den beiden anderen Arten bereitete, wie sie denn im allgemeinen auch minderwerthiger scheinen.

Galipea officinalis Hance. Bei der Destillation des *Angostura-Rinden-Oeles* fanden Schimmel & Co.*), dass der Oelgehalt der Rinde bedeutend grösser ist als in der Literatur angegeben wird. 100 Kilo gaben 1½ Kilo reines Oel von gelber Farbe und mild aromatischem Geschmack. Specifisches Gewicht ist 0,956 bei 15°.

Ebenaceae.

Diospyrus virginiana L. Ueber das *krystallinische Princip der Persimmonrinde* berichtet W. Schleif**). Die Persimmonrinde von Diospyros virginiana wurde bereits vor einigen Jahren von F. H. Murphy untersucht, der aus dem ätherischen Extracte

---

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 48.

**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 8, 392.

einen krystallinischen, in Alkohol, Chloroform, Aether löslichen Körper isolirte. Zu dessen näherer Erforschung zog Verfasser die gepulverte Rinde zunächst mit Petroleumäther, der beim Verdampfen einen wachsartigen Rückstand hinterliess, hierauf mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen ein tiefrothes, krystallinisches Extract, welches durch wiederholtes Auflösen in Aether, Alkohol, Entfärben durch Thierkohle und Behandeln mit Bleiacetatlösung gereinigt wurde. Der mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt Schleif bis zu 2 cm lange, dunkelrothe, durchsichtige Krystalle, die beim Trocknen ihren krystallinischen Anschein bald verloren und eine eigenthümlich riechende und etwas adstringirend schmeckende körnige Masse bildeten, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, aber nur spärlich in Wasser löste. Bei einer Temperatur von 258° dunkelte dieselbe sehr und schmolz bei 262° C. zu einer tiefrothen, geschmolzenen, scheinbar zersetzten Masse. Auf Platinblech verbrannten die neutral reagirenden Krystalle ohne Rückstand, durch kochende verdünnte Salzsäure oder Kalihydratlösung wurden sie nicht, durch 80%ige Essigsäure nur sehr langsam gelöst. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{30}H_{67}O_{10}$.

Ericaceae.

Das Vorkommen von *Andromedotoxin in Kalmia latifolia L.* wird von J. B. Nagelvoort*) bestätigt; N. fand davon 1,7%.

Haag**) fand in dem Petrolätherauszuge von *Azalea viscosa* einen krystallinischen Körper, der noch weiterer Untersuchung bedarf.

Claassen***) hat in den Blättern von *Vaccinium macrocarpum Ait.* die Gegenwart von Kinosäure erwiesen.

Vaccinium vitis idaea L. Beiträge zur chemischen Kenntniss der Ericaceen, speciell der Preisselbeere giebt F. Oelze****). Das Resultat der sehr ausführlichen Abhandlung ist — mit Uebergehung von Einzelheiten, betreffs deren ich auf das Original verweisen muss — Folgendes: I. Die Blüthen der Preisselbeere enthalten Weinsäure in geringer Menge. II. Die Früchte enthalten neben Citronensäure vorwiegend Aepfelsäure. Der Säuregehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife ab. In den ersten Reifestadien, so lange die Früchte noch grün sind, enthalten dieselben neben Invertzucker auch Rohrzucker, später nur Invertzucker. Der Zuckergehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife ab. III. Vacciniin ist identisch mit Arbutin. IV. Das Wachs der Blätter ergab bei der Untersuchung folgende Bestandtheile:

---

*) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1890, 160.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 121.
***) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 335.
****) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1889.

1. Einen Alkohol vom Schmelzpunkt 55°, 2. Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$, Schmelzpunkt 79°, 3. Myricylalkohol, $C_{30}H_{72}O$, Schmelzpunkt 85°, 4. Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$, Schmelzpunkt 145°, 5. Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, Schmelzpunkt 52,8°, 6. Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Schmelzpunkt 61,5°, 7. Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, Schmelzpunkt 79°, 8. Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, Schmelzpunkt 87°, und zwar ist ein Theil der Cerotinsäure in freiem Zustande vorhanden, während die übrigen Bestandtheile in Form von Estern vorliegen. Es würden demnach die Ceryl- und Melissylester der Cerotinsäure, Melissinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure zugegen sein. Die Ester der beiden letzten Säuren machen nur einen kleinen Procentsatz aus.

E. Mach und K. Portele*) berichten, dass der Preisselbeersaft sehr schwer vergährbar ist und Zusatz des Saftes zu anderen conservirten Früchten, die Haltbarkeit der letzteren wesentlich stärkt. Die Prüfung des Saftes ergab mit Bestimmtheit, dass Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Salicylsäure nicht vorhanden sind, auch Arbutin konnte nicht wahrgenommen werden, wohl aber wurde reichlich Aepfelsäure und Citronensäure und endlich Benzoësäure, 0,638—0,862% im Liter Saft gefunden, die wahrscheinlich nur oder zum grössten Theil frei in den Beeren enthalten ist. Letztere ist zweifellos die Ursache der schweren Vergährbarkeit des Preisselbeersaftes.

Erythroxylaceae.

Erythroxylon Coca Lam. Die reifen Früchte der *Cocapflanze* gaben nach Untersuchungen von C. J. H. Warden**) nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum an Petroläther, abgesehen vom Farbstoff, 3,021% Fett und 1,519% eines cholesterinartigen Körpers ab, der vermuthlich mit dem von Heckel und Schlagdenhauffen aufgefundenen Phytosterin identisch sein dürfte. Derselbe sublimirt in Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Chloroform Der dann folgende Aetherauszug ergab 0,11% Cocaïn, während der aus dem getrockneten Rückstande hergestellte alkoholische Auszug nach dem Verdampfen des Alkohols Krystallnädelchen hinterliess, die als Cocagerbsäure anzusprechen sein dürften. Ausserdem wurden noch Spuren eines alkaloïdartigen Körpers ermittelt.

Euphorbiaceae.

Die officinellen Crotonrinden der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Institutes von Friedrich Lichinger***). In dieser Arbeit versucht es der Verfasser, die Zugehörigkeit der bezüglichen Rinden der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen

---

*) Die Landwirthschaftlichen Versuchsstationen 1890, 38, 69.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1.
***) Inaugural-Dissertat. Dorpat 1889.

Institutes zu bestimmen und die in der Litteratur variirenden Angaben über diese beiden Rindengruppen zu sichten.

Von Crotonrinden werden im Verlaufe der Arbeit die Cascarillrinde, die Copalchirinde und die Malamborinde betrachtet.

An der Hand mehrerer Exemplare der Sammlung hebt der Verfasser als Charakteristicum der echten Cascarillrinden den gefelderten Kork bezw. die Konturen dieser Felderung hervor, während die als Inhaltsbestandtheile der Zellen vorhandenen gelben Harzmassen nur für die Altersunterschiede Anhaltspunkte geben könnten. Der Verfasser schliesst sich der Ansicht von Wiggers an, dass die echten Cascarillrinden nur von einer Stammpflanze, und zwar von Croton Eluteria Bennet (Clutia Eluteria Linn. Sp. Plant.) geliefert werden.

Als Stammpflanze der Copalchirinde, welche als Beimengung der China- oder auch als Cascarillrinde gedient hat, betrachtet der Verfasser Croton Pseudo-China Schlecht. oder Croton nivens Jacq. Die Identität dieser beiden Stammpflanzen bleibt noch nachzuweisen. Die Copalchirinden sind nach den Untersuchungen des Verfassers dadurch ausgezeichnet, dass sich ihre Markstrahlen gleich nach dem Eintritt in die Rinde verbreiten und in dem spärlichen Auftreten der sklerotischen Elemente. Der Zellinhalt besteht aus gelben Harzmassen, welche sich mit Salpetersäure nicht rosa färben.

Die Malamborinde, welche als Verwechslung der Cascarill-, Copalchi- und Chinarinde sowie der Cortex Winteranus spurius vorkommen soll, wird nach dem Verfasser von Croton Malambo Karsten, aber auch von anderen Arten dieser Gattung gesammelt. Sie zeichnen sich anatomisch durch das Fehlen der sklerotischen Elemente in der Mittelrinde aus.

Th. Waage*) berichtet über *Croton flavens L.*, eine neue Insektenpulver liefernde Pflanze, die in Westindien und dem nördlichsten Südamerika heimisch ist. Die Pflanze wechselt mehrfach in der Form und man unterscheidet mehrere Varietäten. Die jetzt eingetroffenen Pflanzen gehören vermuthlich der var. balsamifer. an, durch mehr elliptisch-kugelige Kapseln von der Grundform Cr. flavens abweichend. Die Blätter und jüngeren Theile der Pflanze sind weisslich, gelblich oder rostfarben flockigfilzig durch grosse vielstrahlige, theils flach aufsitzende, zumeist aber ansehnlich gestielte Sternhaare. Die Form der Blätter ist eiförmig bis lanzettförmig, der Grund bald stumpf, bald herzförmig oder keilig, gegen die Spitze etwas verschmälert, der Geruch ist eigenthümlich, nicht gerade unangenehm; zerriebene Blätter duften stark nach Salbei. Das Pulver wirkt reizend auf die Schleimhäute. Untersuchungen und Versuche stehen noch aus, von gewöhnlicheren Pflanzenstoffen sind fettes und ätherisches Oel, Gerbstoffe, Phloroglucin u. s. w. vertreten.

---

*) Aus den Verhandlungen der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft, d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 771.

Drogen der Straits Settlements. Aus dem Jahresberichte des botanischen Gartens in Singapore *) ist ersichtlich, dass Culturversuche, welche mit der dort als Unkraut vorkommenden Pflanze Euphorbia pilulifera L. angestellt worden, günstig ausgefallen sind. Besonders vortheilhaft erwiesen sich jedoch die Anpflanzungen von Kampher- und Nelkenbäumen sowie der Anbau von Ricinuspflanzen. Die wiederholten Klagen bezüglich des zu hohen Wassergehaltes des Gambircatechu, eines der Hauptausfuhrartikel von Singapore, fanden ihren Grund darin, dass jetzt das Eindampfen weit weniger getrieben wird, einerseits um Feuerungsmaterial zu sparen, anderseits um dem Producte ein besseres Aussehen zu verleihen.

Sapium biglandulosum Müller Arg. Nach dem Kewbulletin kommt das *Columbische Kautschuk* von Sapium biglandulosum Müller Arg.**). Die Pflanze besitzt den Vorzug, dass sie noch in verhältnissmässig kalten Klimaten gedeiht, da sie auch in hochgelegenen Gegenden vorkommt. Die Art wechselt sehr; die Form, welche in Britisch Guyana an den Ufern des Pameroon wächst und als Touckpong oder Cumakaballi bekannt ist, wurde von Jenmann untersucht. Die Resultate waren betreffs Nutzbarmachung für den Handel wenig befriedigend, zumal in Folge des Harzgehaltes, der den Werth beeinträchtigt. Wahrscheinlich ist aber, dass die verschiedenen Varietäten der Pflanze nicht allein in ihren botanischen Charaktern, sondern auch in chemischer Hinsicht abweichen, indem hier mehr Kautschuk, dort mehr Harz gebildet wird.

Fructus et Semina Anda Assu, stammen von *Johannesia princeps Dall.,* welche in Brasilien einheimisch und dort Anda Açu genannt wird. Die Samen enthalten purgirend wirkendes Oel***).

Ricinus communis. Green****) fand bei den in der Umwandlung begriffenen abgelagerten Reservestoffen in dem Ricinussamen neben einem festen Oel einen proteïdartigen Körper. Das Oel gab mit einem Ferment behandelt Ricinölsäure und Glycerin. Die Proteïde werden hauptsächlich in Asparagin umgesetzt und in dieser Form absorbirt.

Nachdem in den Jahren 1888 und 1889 die in der Nähe von St. Louis angelegten *Plantagen der Ricinuspflanze* reichliche und gute Früchte getragen haben, trifft man jetzt umfassende Vorbereitungen, um die Culturen durch ganz Senegambien auszudehnen †).

Culturversuche von Ricinus im Gouvernement Podolien berichtet F. Stokowetzki ††). Verfasser berichtet über Versuche in Podolien, die wegen widriger Witterungsverhältnisse nicht

*) Durch Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 873.
**) Pharm. Journ. 1890, 85.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 101.
****) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 713.
†) Chem. and Drugg. 1890, 469.
††) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 405.

sehr befriedigend ausgefallen sind. Die Ernte von 250 Quadratfaden belief sich nur auf 10 Pfund Samen. Der Gehalt an Oel (durch Spiritusextraction) betrug 40%. Die Hauptschwierigkeit bei Cultivirung von Ricinus liegt in der ungleichen Samenreife. So konnte schon am 29. Juli von den unteren Theilen der Staude eine geringe Menge Samen gesammelt werden, während die Spitzentheile nicht selten erst Ende September zu blühen beginnen. J. W. Schumkow empfiehlt deshalb, die Spitzen zu beschneiden, wenn die Pflanze ihre normale Länge erlangt hat und die Samenbildung beginnt. Die Zeit der Spitzenkappung hängt ganz von den örtlichen Bedingungen ab; sie muss dahin zielen, dass die Samen bis zum Auftreten der Fröste reifen können. Verfasser glaubt, dass es bei der Akklimatisationsfähigkeit der Ricinuspflanze gelingen wird, sie im südwestlichen Russland mit Erfolg anzubauen.

Euphorbia Lathyris L. Ueber die *krystallisirenden Bestandtheile von Semen Cataputiae minoris* berichtet Y. Tahara*). Die früher auch in Deutschland arzneilich gebrauchten Samen von Euphorbia Lathyris, welche in Japan noch viele Verwendung finden, hat Tahara näher untersucht. Durch Ausziehen der vom fetten Oele befreiten Samen mit Alkohol erhielt er einen in farblosen glänzenden Blättchen oder Nadeln krystallisirenden Körper der Zusammensetzung $C_9H_6O_4$, welcher sich als identisch mit Aesculetin, dem Spaltungsproduct des Glykosids Aesculin, erwies. Während in der Rinde der Rosskastanie das Aesculetin fast ausschliesslich in der Form des Glykosides Aesculin enthalten ist, befindet es sich in den Samen von Euphorbia Lathyris als fertiges Aesculetin; das Glykosid konnte Tahara darin nicht auffinden. — Ausser diesem Aesculetin erhielt derselbe aus dem Oel der Samen einen zweiten krystallisirten Körper, welcher sich beim längeren Stehen in einer verschlossenen Flasche in farblosen Krystallen absetzte, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol völlig rein erhalten wurden. Diese Verbindung bildet schöne, farblose, geruchlose Prismen, welche bei 193° schmelzen, in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind. Zu einer näheren Untersuchung war die erhaltene Menge — 0,024% vom Samen — zu gering.

Croton Tiglium L. Den Oelgehalt des Krotonsamens bestimmte Zinnel**), indem er die Paste mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelte. Benzin ergab 33,32%, Schwefelkohlenstoff 33,7%, Chloroform 22,9%. Die bisherige Annahme, dass die Samenschale kein Oel enthielte, erwies sich als unrichtig, denn Zinnel fand in der Schale, die 29,67% der Droge ausmachte, 1,65% Oel. In absolutem Alkohol sowie in Chloroform scheint das Krotonöl nur theilweise löslich zu sein.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, 23, 3347.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 122.

Filices.

J. Nevinny*) bespricht die *Drogen aus der Kla Filices des pharmakognostischen Instituts der Wiener Uni* Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, eine Anzah krautrhizome eingehend zu untersuchen, und es ist ihm hie gelungen, recht scharfe Unterscheidungsmerkmale für die D aufzufinden. Für diese Zwecke werden namentlich die re nauen Messungen der Stärkekörner und der Zellwanddicke sirter Zellen recht wesentliche Dienste leisten. Wir lass wichtigsten Resultate in einer tabellarischen Uebersicht Siehe Tabelle.

Fumariaceae.

Beiträge zur Kenntniss der in der Corydalis cava Schw. u. haltenen Alkaloïde giebt Friedr. Adermann**). Es wurd nächst die getrockneten und gepulverten Wurzelknollen der gen Pflanze mit 80- bis 85grädigem Weingeist bei 25° C. erschöp Extracte portionsweise durch Destillation im luftverdünnten von Alkohol befreit und die sauren, sirupösen Rückständ dem Verdünnen mit Wasser und Filtration nach dem bek Dragendorff'schen Ausschüttelungsverfahren weiter untersuch saure Flüssigkeit gab an Petroleumäther wenig, an Benzol lichere Mengen alkaloïdischer Substanz ab, die krystall waren und sich als identisch erwiesen. Aus der mit Soda al gemachten Flüssigkeit nahm Petroleumäther ein Gemisc Krystallen und einer hellgelben klebrigen Masse auf, welch in Alkohol leicht löste und dadurch von dem krystallisirten getrennt werden konnte. Letzterer erwies sich wiederum id mit der durch Benzol aus der sauren Lösung erhaltenen stallisirbaren Substanz. Die mit dem Petroleumäther ersc alkalische Flüssigkeit gab ihren Alkaloïdgehalt besonders an Chloroform ab und wurde deshalb sogleich mit diese tractionsmittel ausgeschüttelt, wobei eine dunkle, fast volls in Salzsäure lösliche Substanz resultirte. Bei einer zweiten suchungsmethode, die aber vor der obigen keinen Vorzu wurde die saure, wässerige Lösung der Rohalkaloïde mit alkalisch gemacht, wobei ein Niederschlag entstand, der fa gesammten Alkaloïdgehalt in sich schloss und beim Beh mit Aether theilweise an diesen abgab. Der anfangs klare A verdunstungsrückstand hatte sich nach 24 Stunden in eine d gelbe, klebrige Krystallmasse verwandelt, die durch Alkoh schon oben erwähnt, leicht in einen krystallisirten und flüssigen Theil zerlegt werden konnte. Der in Aether unlö Rückstand obigen Niederschlages wurde mit Chloroform beh und lieferte eine Base, welche mit derjenigen des Chloro

*) Pharm. Post 1890, 13, 277.
**) Inaug.-Dissert. Dorpat 1890.

tiele	Bestandtheile	Bemerkungen
Basalecken fässbündel, ı ein cen- ›ündel zu- tercellular- ige Masse lateral.	Fettes Oel, wachsartige Materie, Harz, Gerbstoff, Aepfelsäure, Chlorkalium, Gummi, Stärke. Letztere ohne Schichtung, 0,0029 bis 0,0149 mm lang, 0,0029 bis 0,0089 mm breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
› bis 6 bis ngeordnet. s 2 bis 3),0745 mm Harzmasse fässbündel	Aschenanalyse von John: 6 Kieselerde, 1,25 phosphorsaurer Kalk, 1,25 Kochsalz, kohlensaures Kali. Amylum 0,0067 lang, 0,0037 breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
fässbündel Die Inter- n mit Jod fässbündel	Amylum 0,0029 : 0,0058	—
it 7 bis 8 ›ise ange- erstreuten re Sekret- nig, mit). Gefäss-	Unbekannt (Gerbstoff, Harz).	1851 aus Natal nach London und Hamburg. Wirksames Bandwurmmittel.

auszuges beim ersten Verfahren identisch war. Dem Gesagten zufolge hatte Verfasser drei, zunächst mit A, B und C bezeichnete, verschiedene Alkaloïde erhalten, welche weiter gereinigt und in Bezug auf ihre Eigenschaften studirt wurden. Base A, d. h. das in Petroleumäther, Aether und Benzol lösliche, krystallisirbare Alkaloïd, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem 96 %igen Alkohol leicht rein gewonnen in Gestalt schöner, grosser Krystalle des monoklinen Systems. Der demselben ursprünglich beigemengte grüne Farbstoff blieb im Alkohol gelöst; im Wasser war er nicht, in Aether mit purpurrother Farbe löslich. Ein anderer, gelber, wasserlöslicher Farbstoff, welcher dem krystallisirten Alkaloïde hartnäckig anhaftete, durch Behandlung desselben mit lauwarmem Wasser aber entfernt werden konnte, war ein Zersetzungsproduct der Krystalle und bildete sich sowohl bei längerer Aufbewahrung derselben am Lichte und an der Luft, wie auch beim Kochen der alkoholischen Lösung. Es erinnert dieses Verhalten des Alkaloïdes an das zuerst von Hlasiwetz und Gilm *), später von E. Schmidt und Court **) aus Berberin durch nascirenden Wasserstoff dargestellte Hydroberberin, und in der That gelang es dem Verfasser, sein hydroberberinartiges Alkaloïd, wie jene Forscher ihr Hydroberberin, durch vorsichtige Oxydation mittels Chromsäure in alkoholischer Lösung in eine Base umzuwandeln, welche die charakteristischen Berberinreactionen gab. Jodjodkalium erzeugte in der gelben alkoholischen Lösung einen aus feinen, theils farblosen, theils grünlichen Nadeln bestehenden Niederschlag, und Chlorwasser färbte die Lösung der gelben Substanz in concentrirter Salzsäure roth (Kluge'sche Berberinreaction). Auch das Verhalten des krystallisirten salzsauren und des salpetersauren Salzes, sowie die optische Inactivität des aus dem hydroberberinartigen Alkaloïde erhaltenen Oxydationsproductes stimmte mit Berberin überein. Obwohl nun auch die Analysen dieses hydroberberinartigen Alkaloïdes und seines Gold- und Platinsalzes Zahlen ergaben, welche zur Hydroberberinformel von Hlasiwetz, Gilm und Court, $C_{20}H_{21}NO_4$, führten, so hält Verfasser die von ihm dargestellte Base doch nicht für identisch, sondern nur für isomer mit dem Hydroberberin der eben genannten Forscher, weil gewisse Unterschiede, z. B. im Schmelzpunkt ***), im optischen Verhalten u. s. w. vorhanden sind. Aus den Angaben über verschiedene Salze, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des in Rede stehenden Alkaloïdes sei nur noch erwähnt, dass dasselbe ein tertiäres Monamin ist. — Base B, d. h. der in Chloroform lösliche Theil der Corydalisalkaloïde, enthielt neben Berberin ein Alkaloïd, welches ein krystallisirbares salzsaures Salz lieferte, in Aether und Benzol schwer löslich war und im reinen Zustande aus Benzol in seidenglänzenden Nadeln

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 2, 191 (1862, 63).
**) Court, Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1883.
***) Court fand denselben bei Hydroberberin 160 ° C., während das hydroberberinartige Alkaloïd der Corydalis cava schon bei 138 ° C. schmolz.

krystallisirte, ähnlich wie Coffeïn. Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Base ergab sich die Formel $C_{22}H_{21}NO_4$. Sie giebt, im Gegensatz zur Base A, welche keine bemerkenswerthen Reactionen besitzt, mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche, in der Kälte langsam, beim gelinden Erwärmen sich prachtvoll violett färbende Lösung. Erdmann's Reagens färbt braunroth, das Fröhde'sche violett; Vanadinschwefelsäure violett (oder grün mit rothvioletten Streifen); Selenschwefelsäure hellviolett; Schwefelsäure und Salpeter blauviolett; Schwefelsäure und Bichromat violett, der Strychninreaction ähnlich, die aber mehr in das Röthliche spielt und schneller vorübergeht. Die Lösung des Alkaloïds in concentrirter Salzsäure mit etwas Chlorwasser überschichtet zeigt eine rothe Zone, beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit kirschroth, beim weiteren Zusatz von Chlorwasser gelb. — Jodjodkalium färbt nur grün, giebt aber keine Fällung. Verfasser giebt dieser Base den Namen Corydalin, erinnert aber dabei an ihre grosse Aehnlichkeit mit dem Reichwald'schen *) Fumarin, $C_{21}H_{19}NO_4$, welches indessen optisch inactiv ist und sich auch in den Löslichkeitsverhältnissen sowie einigen Farbenreactionen unterscheidet, z. B. Erdmann's Reagens: gelbgrün - violett; Fröhde: violettgrün; Vanadinschwefelsäure: smaragdgrün; Schwefelsäure und Salpeter; grünviolett - gelb; Schwefelsäure und Bichromat: keine strychninähnliche Reaction. — Base C., worunter die oben erwähnte gelbe klebrige Masse verstanden wird, war nicht in krystallinische Form zu bringen. Bei Behandlung mit Aether blieb ein brauner Rückstand, der wahrscheinlich nur unreines Berberin war. Der in Aether lösliche Theil stellte eine klebrige Substanz dar, welche mit den verschiedenen Alkaloïdreagentien Fällungs- und Farbenreactionen gab.

Fungi.

Ueber die Konservierung von Pilzen von C. Schwalb **). Die Methode des Verfassers ist namentlich da am Platze, wo es sich darum handelt, Pilze in natürlicher Form und Farbe für den Anschauungsunterricht vorzubereiten. Die Pilze werden zunächst dem Vortrocknen unterzogen, indem man dieselben bei einer Temperatur von 10 bis 16, bezw. 16 bis 19° R. der Zugluft aussetzt. Madige Pilze müssen rasch und bei erhöhter Temperatur vorgetrocknet werden. Beim eigentlichen Trocknen wendet Verfasser eine Temperatur von 10 bis 16, 16 bis 19, 20 bis 24, 20 bis 45° R. und darüber an. Je nach dem vorliegenden Pilze ist das weitere Verfahren ein verschiedenes. Einige machen, um Farbe und Form zu conserviren, eine späterhin abnehmbare Decke aus plastischer Masse nöthig, wenige nur können frei oder in Erde getrocknet werden. Das Trocknungsverfahren selbst kann ein achtfaches sein:

*) Inaug.-Dissert. Dorpat 1888.
**) Botan. Centralbl. 1890, XXXVII, 80.

1. Belegen der Hutoberfläche mit einer Lehm- oder Mehlmasse-Decke,
2. Belegen der Hutoberfläche mit einer Lehmmasse-Decke mit vorher aufzutragender Unterlage von Leim oder eines hierzu eigens bereiteten Lackes,
3. Belegen der Hutoberfläche mit Wachs,
4. Belegen der Hutoberfläche mit Stearin,
5. Belegen der Hutoberfläche mit einer Stearinmehl-Decke,
6. Aushöhlen des Hutes, wie auch des Stieles,
7. Freies Trocknen,
8. Trocknen in Erde.

Die eingehende Erläuterung dieser einzelnen Verfahren muss aus dem Original ersehen werden. Auf das Trocknen folgt die Reinigung der getrockneten Pilze, welche je nach der angewendeten Decke durch vorsichtige Erweichung derselben mit Wasser oder über einer heissen Platte erfolgt. — Sodann berichtet Verfasser weiter über Pilzsammlungen und ihre Aufbewahrung. Die Aufbewahrung der Präparate hat in einem trockenen Locale zu geschehen. Verfasser hat gefunden, dass als einziger Schädling seiner Sammlungen eine kleine Motte auftritt, und dass sie im übrigen „kaum zerstörungsfähig" sind. Des weiteren giebt Verfasser detaillirt an, welche Pilze in dieser, welche in jener Weise am besten getrocknet und zu Präparaten hergerichtet werden. Es eignen sich so z. B. für das Verfahren No. 1 Collybia stolonifera, Marasmius oreades Fr., Mycena laevigata, Psalliota campestris L. u. a., für das Verfahren No. 5 Morchella esculenta Pers., Russula virescens Fr. u. a. m.

Gérard*) hat eine grosse Uebereinstimmung der Bestandtheile von *Lactarius piperatus* Fr. mit denen von *Lactarius vellereus* Fr. constatirt. Es fanden sich darin von flüchtigen Säuren Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, von festen Säuren Oelsäure und Stearinsäure, theilweise frei, theilweise als Glyceride. Interessant ist das Vorkommen eines Cholesterins, welches mit dem Ergosterin im Mutterkorn identisch zu sein scheint. Der Schmelzpunkt stimmte genau, dagegen zeigte das Drehungsvermögen eine Differenz. Nach Bourquelot enthält der junge Pfifferling im frischen Zustande constant Trehalose, welche später verschwindet, und zwar so rasch, dass man 5 Stunden nach dem Stehenlassen der Pilze nur Mannit in denselben findet.

Nach mikrochemischen Untersuchungen von Belzung**) kommt im *Secale cornutum* zu zwei verschiedenen Zeiten *Amylum* vor. Nähert sich das Mutterkorn seiner Reife, so zeigt der Querschnitt beim Eintauchen in Jodwasser ein farbloses Pseudoparenchym mit deutlich abgegrenzter braunschwarzer peripherer Zone, ausserhalb derer sich eine conidientragende Bekleidung findet, und in dem Parenchym unregelmässige dunkelblau gefärbte Streifen, welche von Amylum-Körnchen herrühren. Eingehende Unter-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 279 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 239.
**) Journ. de Pharm. et de Chem. 1890, 283.

suchung ergiebt, dass diese Amylumstreifen nicht dem Sclerotium zugehören, denn sie liegen nicht in den Zellen des Pseudoparenchyms, sondern immer ausserhalb derselben, in den Lücken, welche die Filamente des Thallus zwischen sich lassen und stammen vom Ovarium, an dessen Stelle der Thallus des Schmarotzers tritt. Ist das Mutterkorn völlig reif, so sind diese Stärkekörnchen verschwunden und das Pseudoparenchym enthält albuminoïde Körnchen und Oeltröpfchen, die oft zu einem Tropfen zusammenfliessen. Bringt man später das Mutterkorn unter günstigen Bedingungen zur Fortentwicklung, so treten in den Zellen des Pseudoparenchyms merkwürdige Veränderungen ein.

Das Fett beginnt zu verschwinden und der Zellinhalt wird gleichmässig körnig. Nach 10 bis 20 Tagen kommt es dann zur Bildung von Amylum, ehe noch eine Spur des Receptaculum an dem Mutterkorn sichtbar ist, so dass in 4—5 Wochen eine grosse Zahl Zellen durch Jod blau gefärbt werden. Die Ablagerung der Amylumkörnchen geschieht genau im Innern der in den Zellen enthaltenen albuminoïden Körperchen. Dieses Amylum schwindet später, sobald der Reproductionsapparat auf dem Sclerotium sich bildet, mit den übrigen Reservestoffen.

Pachyma Cocos. Das in China als Nahrungs- und Arzneimittel dienende Pilzsclerotium ist in Frankreich im Departement Charante Inférieure an Fichtenwurzeln entdeckt worden *).

Ad. Chatin **) berichtet über *Analysen der Trüffeln.* Die untersuchten Trüffeln stammen: I. von Savignac-Les-Eglises (Dordogne); II. Souillac (Lot.); III. Dégagnac (Lot.); IV. Chaumdet (Haute-Marne).

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	77,00	—	79,16	75,74
Trockensubstanz	23,00	—	20,84	24,66
In 100 Theilen Trockensubstanz waren enthalten:				
	I.	II.	III.	IV.
Stickstoff	3,98	4,98	5,06	—
Organische Substanz	90,4	87,19	85,06	—
Asche	5,62	7,83	9,88	—
In 100 Theilen Asche waren enthalten:				
	I.	II.	III.	IV.
Phosphorsäure	21,65	30,25	21,17	18,45
Schwefelsäure	3,1	4,65	4,74	3,94
Chlor und Jod	0,2	0,2	0,2	0,35
Kalk	6,0	9,4	6,2	7,25
Magnesia	1,2	0,2	1,32	0,83
Kali	17,4	25,15	27,26	24,0
Natron	1,0	1,1	2,1	1,0
Eisenoxyd	3,8	3,2	4,4	4,0
Kieselsäure	35,25	10,0	24,8	30,25

*) Búlletin de la Soc. Bot. 1890, 433 durch Pharm. Journ. and Transact. 1890, 711.

**) Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris) 1890, 110, 376.

	I.	II.	III.	IV.
Manganoxyd	0,05	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure u. Verlust	10,35	8,85	8,01	9,83

Ch. giebt ausserdem noch die Analysen der Erden, in welchen diese Trüffeln gewachsen waren, sowie mehrere von Hervé-Mangon ausgeführten Analysen von Trüffeln anderer Herkunft.

Gentianeae.

Gentiana lutea L. Durch die bei der Enzianwurzel häufig beliebte Fermentation, welche der Wurzel die rothe Farbe alter, gut gelagerter Waare verleiht, wird die Extractausbeute bekanntlich erheblich vermindert. Seit Erkenntniss dieses Umstandes, wird nach Mittheilung des Apothekers Lendner*) in Genf Enzianwurzel nach Extractgehalt gehandelt. Der Extractgehalt wird so bestimmt, dass das grobe Wurzelpulver mit Wasser völlig erschöpft und der Rückstand getrocknet und gewogen wird.

Die höchste Ausbeute an Extract hat bislang 52 %, die niedrigste 12 % betragen.

Tachia guianensis Anbl., heimisch in Südamerika, liefert als Tonicum und Antipyraeticum gepriesene Wurzeln **).

Gnetaceae.

Ephedra monostachya L. dient in Südsibirien in Abkochung als Volksmittel bei Gicht und Rheumatismus, während die zuckerreiche Pseudofrucht der gemannten Pflanze ein Gelee liefert, das bei Brustbeschwerden Verwendung findet. Eine Beschreibung des Stammes und der Wurzel findet sich in einer Dorpater Dissertation von Spohr. Der Stamm wird etwa 2 Fuss hoch und trägt zahlreiche runde, warzige Verzweigungen, wodurch die Pflanze im Habitus den Schachtelhalmen sich nähert; die knotigen Theilungspunkte tragen sehr kleine häutige Scheiden, welche bei E. monostachya 2zähnig und stumpf sind. Die Wurzel besteht aus einer knollig verdickten Hauptwurzel, welche lange wagerechte Aeste von 2 Zoll Dicke aussendet, die wie die federkieldicken absteigenden Aeste um ihre excentrische Axe gedreht sind. Der Stiel ist frei von Stärke, wovon die Wurzel in den Markstrahlen geringe Mengen enthält. Tannin und Brenzcatechin sind nur in den oberirdischen Theilen vorhanden. In der Wurzel constatirte Spohr nur eine geringe Menge von amorphem Alkaloïd, während er aus den Zweigen 0,03 % reines krystallisirtes Alkaloïd erhielt. Dieses letztere entspricht der Formel $C_{13}H_{18}NO$, schmilzt bei 112°, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, in 11 Th. Chloroform und 100 Th. Aether, fast gar nicht in Petroläther. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt es Benzoësäure. Auffallend ist, dass die gedachte Art ein ganz anderes Alkaloïd wie Ephedra distachya L. (E. vulgaris Rich.) liefert, denn das neuerdings von Takahaski u. Miura aus der letzteren dargestellte Al-

*) Helfenb. Annal. 1889, 41.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 101.

kaloïd Ephedrin (s. unten) ist flüssig und besitzt pupillenerweiternde Wirkung, welche Kobert bei der Base aus Ephedra monostachya nicht constatiren konnte *).

Ephedra vulgaris Rich. Takahashi und Miura **) bestätigen die Existenz des von Nagai Ephedrin bezeichneten Alkaloïds in dem Stengel von Ephedra vulgaris, und berichten weiter, dass die gefundene physiologische Wirkung des Ephedrins auf das Auge derjenigen des Cocaïns näher verwandt ist als der des Atropins. Weiter berichten Verfasser über Ephedra fragilis Desf., welche auf Kreta, in Arabien und Nordafrika vorkommt und welche ebenso wie die in Südeuropa heimische Ephedra distachya, styptische Wirkung, schleimige Beschaffenheit und essbare Früchte besitzen soll. Von E. monostachya werden die Früchte als Gallerte bei Katarrhen benutzt; daneben dienen die Blätter dieser Art in Sibirien und Taurien in Abkochung als schweisstreibendes Mittel bei Rheumatismus. Diese letzte Anwendung wird auch in China und Japan von E. vulgaris gemacht. In Amerika gilt eine Ephedra als sicheres Mittel gegen Tripper. Das Ephedrin ist eine sauerstoffhaltige, flüssige Base, die bei 245° unter theilweiser Zersetzung destillirt, die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}NO$ hat und beim Digeriren mit conc. Salzsäure unter erhöhtem Druck in Benzylmethylketon $C_9H_{10}O$ und Methylamin CH_5N zerfällt. Das Hydrochlorid bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche glatte Nadeln.

Gramineae.

Ulbricht ***) berichtet über *Topinambur und Mohar.* Nach einigen Angaben über die Ernteergebnisse zweier Spielarten von Topinambur (Helianthus tuberosus L.) mit rothen und mit weissen Knollen theilt U. die Resultate der von Niederhäuser ausgeführten Analysen mit.

Ungarischer Mohar (Panicum germanicum) ergab für in Blüthe stehende Pflanzen mit Rispenähren von nicht über 5 cm Länge folgende Zahlen:

Wasser	12,5 %
Rohproteïn	6,38 „
Rohfett	2,1 „
Stickstofffreie Extractstoffe	41,38 „
Rohfaser	29,57 „
Reinasche	8,07 „
Reinproteïn	6,38 „
Verdauliches Reinproteïn	4,83 „

Von 100 Theilen Proteïn waren 75,7 % verdaulich.

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 606.
**) Ber. d. med. Fakultät zu Tokio Bd. 4, H. 3, p. 255, d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 134.
***) Chemisches Centralblatt 90. II, 209.

Wiley und Maxwell *) fanden im Safte von *Sorghum saccharatum P.* Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein-, Citronen-, Aepfel- und Aconitsäure, sowie 2 weitere noch unbestimmte krystallinische Fettsäuren.

Ueber *Molinia coerulea Moench* von Georg Hattensaur **). Molinia coerulea gehört zu den Gramineen, welche in Europa die weiteste Verbreitung gefunden haben. Hattensaur untersuchte die Varietät M. coer. altissima, welche auf dem Königsberg bei Raibl in Kärnthen in einer Höhe von 1000 m und darüber vorkommt. Genannter Berg wird auf Bleiglanz und Galmei abgebaut, und ist es bekannt, dass verschiedene Thiere von dem Genusse der daselbst gewachsenen Molinia erkrankten. Das Gras gelangte im lufttrockenen Zustande zur Analyse; der Aschengehalt betrug 2,245 % und ergab die Untersuchung derselben folgende Resultate:

	Gesammtasche %	Gesammtpflanze %
SiO_2	28,656	0,646
PbO	2,041	0,046
CuO	0,266	0,006
Fe_2O_3	1,419	0,032
MnO	0,222	0,005
ZnO	0,265	0,006
CaO	1,418	0,032
MgO	1,322	0,298
K_2O / Na_2O	57,871	1,027
SO_3	2,528	0,057
P_2O_5	3,194	0,072
CO_2	0,798	0,018

Das Vorhandensein der drei aussergewöhnlichen Bestandtheile Blei, Kupfer und Zink wurde durch alle ihre charakteristischen Specialreactionen festgestellt. Es wird hierdurch die Aufnahmefähigkeit der Pflanzen für Blei constatirt, was bisher vielfach bestritten wurde.

Triodia irritans R. Br. von J. H. Maiden ***). Verfasser empfing durch W. Mackay ein Muster eines Harzes, mit welchem die Schwarzen die Spitzen ihrer Speere bestreichen. Dasselbe wird aus den „Spinifexwurzeln“ dargestellt. — W. Frogatt sammelte dieselben im sogenannten Napier Range in Nordwestaustralien. Obwohl die Thatsache, dass eine Graminee Harz liefert, eine bis jetzt unbekannte und vielleicht anzuzweifelnde ist, scheint es doch ausgeschlossen, dass Frogatt sich geirrt. Das harzliefernde Gras bildet einen 4 Zoll breiten, 1¼ Zoll dicken Kuchen, riecht einestheils wie Bienenwachs, andererseits aber auch anhaltend unangenehm. Die Farbe des Productes ist schmutzig grün, broncefarben; dem blossen Auge erscheint es gleich fein gehacktem Heu. Petroleumäther entzieht ihm ca. 3,2 % eines durchscheinenden, farblosen, beständigen Oeles oder Fettes, das

*) Amer. Chem. Journ. 1890, 216.
**) Monatshefte f. Chem. 1890, 11, 19.
***) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 998.

Filices.

J. Nevinny*) bespricht die *Drogen aus der Klasse der Filices des pharmakognostischen Instituts der Wiener Universität.* Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, eine Anzahl Farnkrautrhizome eingehend zu untersuchen, und es ist ihm hierdurch gelungen, recht scharfe Unterscheidungsmerkmale für die Diagnose aufzufinden. Für diese Zwecke werden namentlich die recht genauen Messungen der Stärkekörner und der Zellwanddicke sklerosirter Zellen recht wesentliche Dienste leisten. Wir lassen die wichtigsten Resultate in einer tabellarischen Uebersicht folgen. Siehe Tabelle.

Fumariaceae.

Beiträge zur Kenntniss der in der Corydalis cava Schw. u. K. enthaltenen Alkaloïde giebt Friedr. Adermann**). Es wurden zunächst die getrockneten und gepulverten Wurzelknollen der genannten Pflanze mit 80- bis 85grädigem Weingeist bei 25° C. erschöpft, die Extracte portionsweise durch Destillation im luftverdünnten Raume von Alkohol befreit und die sauren, sirupösen Rückstände nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtration nach dem bekannten Dragendorff'schen Ausschüttelungsverfahren weiter untersucht. Die saure Flüssigkeit gab an Petroleumäther wenig, an Benzol reichlichere Mengen alkaloïdischer Substanz ab, die krystallisirbar waren und sich als identisch erwiesen. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Flüssigkeit nahm Petroleumäther ein Gemisch von Krystallen und einer hellgelben klebrigen Masse auf, welche sich in Alkohol leicht löste und dadurch von dem krystallisirten Theile getrennt werden konnte. Letzterer erwies sich wiederum identisch mit der durch Benzol aus der sauren Lösung erhaltenen krystallisirbaren Substanz. Die mit dem Petroleumäther erschöpfte alkalische Flüssigkeit gab ihren Alkaloïdgehalt besonders leicht an Chloroform ab und wurde deshalb sogleich mit diesem Extractionsmittel ausgeschüttelt, wobei eine dunkle, fast vollständig in Salzsäure lösliche Substanz resultirte. Bei einer zweiten Untersuchungsmethode, die aber vor der obigen keinen Vorzug hat, wurde die saure, wässerige Lösung der Rohalkaloïde mit Soda alkalisch gemacht, wobei ein Niederschlag entstand, der fast den gesammten Alkaloïdgehalt in sich schloss und beim Behandeln mit Aether theilweise an diesen abgab. Der anfangs klare Aetherverdunstungsrückstand hatte sich nach 24 Stunden in eine dunkelgelbe, klebrige Krystallmasse verwandelt, die durch Alkohol, wie schon oben erwähnt, leicht in einen krystallisirten und einen flüssigen Theil zerlegt werden konnte. Der in Aether unlösliche Rückstand obigen Niederschlages wurde mit Chloroform behandelt und lieferte eine Base, welche mit derjenigen des Chloroform-

*) Pharm. Post 1890, 13, 277.
**) Inaug.-Dissert. Dorpat 1890.

…stiele	Bestandtheile	Bemerkungen
… Basalecken …efässbündel, …n ein cen- …bündel zu- …tercellular- …nige Masse …llateral.	Fettes Oel, wachsartige Materie, Harz, Gerbstoff, Aepfelsäure, Chlorkalium, Gummi, Stärke. Letztere ohne Schichtung, 0,0029 bis 0,0149 mm lang, 0,0029 bis 0,0089 mm breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
… 5 bis 6 bis …angeordnet. …is 2 bis 3 … 0,0745 mm … Harzmasse …efässbündel	Aschenanalyse von John: 6 Kieselerde, 1,25 phosphorsaurer Kalk, 1,25 Kochsalz, kohlensaures Kali. Amylum 0,0067 lang, 0,0037 breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
…efässbündel … Die Inter- …en mit Jod …efässbündel	Amylum 0,0029 : 0,0058	—
…nit 7 bis 8 …eise ange- …zerstreuten …are Sekret- …mig, mit …18. Gefäss-	Unbekannt (Gerbstoff, Harz).	1851 aus Natal nach London und Hamburg. Wirksames Bandwurmmittel.

…stiele	Bestandtheile	Bemerkungen
Basalecken …efässbündel, …n ein cen- …bündel zu- …tercellular- …nige Masse …llateral.	Fettes Oel, wachsartige Materie, Harz, Gerbstoff, Aepfelsäure, Chlorkalium, Gummi, Stärke. Letztere ohne Schichtung, 0,0029 bis 0,0149 mm lang, 0,0029 bis 0,0089 mm breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
5 bis 6 bis …angeordnet. …is 2 bis 3 0,0745 mm Harzmasse …efässbündel	Aschenanalyse von John: 6 Kieselerde, 1,25 phosphorsaurer Kalk, 1,25 Kochsalz, kohlensaures Kali. Amylum 0,0067 lang, 0,0037 breit.	Verfälschung des Wurmfarnes.
…efässbündel Die Inter- …en mit Jod …efässbündel	Amylum 0,0029 : 0,0058	—
…nit 7 bis 8 …eise ange- …zerstreuten …are Sekret- …mig, mit …18. Gefäss-	Unbekannt (Gerbstoff, Harz).	1851 aus Natal nach London und Hamburg. Wirksames Bandwurmmittel.

auszuges beim ersten Verfahren identisch war. Dem Gesagten zufolge hatte Verfasser drei, zunächst mit A, B und C bezeichnete, verschiedene Alkaloïde erhalten, welche weiter gereinigt und in Bezug auf ihre Eigenschaften studirt wurden. Base A, d. h. das in Petroleumäther, Aether und Benzol lösliche, krystallisirbare Alkaloïd, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem 96%igen Alkohol leicht rein gewonnen in Gestalt schöner, grosser Krystalle des monoklinen Systems. Der demselben ursprünglich beigemengte grüne Farbstoff blieb im Alkohol gelöst; im Wasser war er nicht, in Aether mit purpurrother Farbe löslich. Ein anderer, gelber, wasserlöslicher Farbstoff, welcher dem krystallisirten Alkaloïde hartnäckig anhaftete, durch Behandlung desselben mit lauwarmem Wasser aber entfernt werden konnte, war ein Zersetzungsproduct der Krystalle und bildete sich sowohl bei längerer Aufbewahrung derselben am Lichte und an der Luft, wie auch beim Kochen der alkoholischen Lösung. Es erinnert dieses Verhalten des Alkaloïdes an das zuerst von Hlasiwetz und Gilm *), später von E. Schmidt und Court **) aus Berberin durch nascirenden Wasserstoff dargestellte Hydroberberin, und in der That gelang es dem Verfasser, sein hydroberberinartiges Alkaloïd, wie jene Forscher ihr Hydroberberin, durch vorsichtige Oxydation mittels Chromsäure in alkoholischer Lösung in eine Base umzuwandeln, welche die charakteristischen Berberinreactionen gab. Jodjodkalium erzeugte in der gelben alkoholischen Lösung einen aus feinen, theils farblosen, theils grünlichen Nadeln bestehenden Niederschlag, und Chlorwasser färbte die Lösung der gelben Substanz in concentrirter Salzsäure roth (Kluge'sche Berberinreaction). Auch das Verhalten des krystallisirten salzsauren und des salpetersauren Salzes, sowie die optische Inactivität des aus dem hydroberberinartigen Alkaloïde erhaltenen Oxydationsproductes stimmte mit Berberin überein. Obwohl nun auch die Analysen dieses hydroberberinartigen Alkaloïdes und seines Gold- und Platinsalzes Zahlen ergaben, welche zur Hydroberberinformel von Hlasiwetz, Gilm und Court, $C_{20}H_{21}NO_4$, führten, so hält Verfasser die von ihm dargestellte Base doch nicht für identisch, sondern nur für isomer mit dem Hydroberberin der eben genannten Forscher, weil gewisse Unterschiede, z. B. im Schmelzpunkt***), im optischen Verhalten u. s. w. vorhanden sind. Aus den Angaben über verschiedene Salze, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des in Rede stehenden Alkaloïdes sei nur noch erwähnt, dass dasselbe ein tertiäres Monamin ist. — Base B, d. h. der in Chloroform lösliche Theil der Corydalisalkaloïde, enthielt neben Berberin ein Alkaloïd, welches ein krystallisirbares salzsaures Salz lieferte, in Aether und Benzol schwer löslich war und im reinen Zustande aus Benzol in seidenglänzenden Nadeln

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 2, 191 (1862, 63).
**) Court, Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1883.
***) Court fand denselben bei Hydroberberin 160° C., während das hydroberberinartige Alkaloïd der Corydalis cava schon bei 138° C. schmolz.

krystallisirte, ähnlich wie Coffeïn. Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Base ergab sich die Formel $C_{22}H_{21}NO_4$. Sie giebt, im Gegensatz zur Base A, welche keine bemerkenswerthen Reactionen besitzt, mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche, in der Kälte langsam, beim gelinden Erwärmen sich prachtvoll violett färbende Lösung. Erdmann's Reagens färbt braunroth, das Fröhde'sche violett; Vanadinschwefelsäure violett (oder grün mit rothvioletten Streifen); Selenschwefelsäure hellviolett; Schwefelsäure und Salpeter blauviolett; Schwefelsäure und Bichromat violett, der Strychninreaction ähnlich, die aber mehr in das Röthliche spielt und schneller vorübergeht. Die Lösung des Alkaloïds in concentrirter Salzsäure mit etwas Chlorwasser überschichtet zeigt eine rothe Zone, beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit kirschroth, beim weiteren Zusatz von Chlorwasser gelb. — Jodjodkalium färbt nur grün, giebt aber keine Fällung. Verfasser giebt dieser Base den Namen Corydalin, erinnert aber dabei an ihre grosse Aehnlichkeit mit dem Reichwald'schen *) Fumarin, $C_{21}H_{19}NO_4$, welches indessen optisch inactiv ist und sich auch in den Löslichkeitsverhältnissen sowie einigen Farbenreactionen unterscheidet, z. B. Erdmann's Reagens: gelbgrün-violett; Fröhde: violettgrün; Vanadinschwefelsäure: smaragdgrün; Schwefelsäure und Salpeter; grünviolett-gelb; Schwefelsäure und Bichromat: keine strychninähnliche Reaction. — Base C., worunter die oben erwähnte gelbe klebrige Masse verstanden wird, war nicht in krystallinische Form zu bringen. Bei Behandlung mit Aether blieb ein brauner Rückstand, der wahrscheinlich nur unreines Berberin war. Der in Aether lösliche Theil stellte eine klebrige Substanz dar, welche mit den verschiedenen Alkaloïdreagentien Fällungs- und Farbenreactionen gab.

Fungi.

Ueber die Konservierung von Pilzen von C. Schwalb **). Die Methode des Verfassers ist namentlich da am Platze, wo es sich darum handelt, Pilze in natürlicher Form und Farbe für den Anschauungsunterricht vorzubereiten. Die Pilze werden zunächst dem Vortrocknen unterzogen, indem man dieselben bei einer Temperatur von 10 bis 16, bezw. 16 bis 19° R. der Zugluft aussetzt. Madige Pilze müssen rasch und bei erhöhter Temperatur vorgetrocknet werden. Beim eigentlichen Trocknen wendet Verfasser eine Temperatur von 10 bis 16, 16 bis 19, 20 bis 24, 20 bis 45° R. und darüber an. Je nach dem vorliegenden Pilze ist das weitere Verfahren ein verschiedenes. Einige machen, um Farbe und Form zu conserviren, eine späterhin abnehmbare Decke aus plastischer Masse nöthig, wenige nur können frei oder in Erde getrocknet werden. Das Trocknungsverfahren selbst kann ein achtfaches sein:

*) Inaug.-Dissert. Dorpat 1888.
**) Botan. Centralbl. 1890, XXXVII, 80.

1. Belegen der Hutoberfläche mit einer Lehm- oder Mehlmasse-Decke,
2. Belegen der Hutoberfläche mit einer Lehmmasse-Decke mit vorher aufzutragender Unterlage von Leim oder eines hierzu eigens bereiteten Lackes,
3. Belegen der Hutoberfläche mit Wachs,
4. Belegen der Hutoberfläche mit Stearin,
5. Belegen der Hutoberfläche mit einer Stearinmehl-Decke,
6. Aushöhlen des Hutes, wie auch des Stieles,
7. Freies Trocknen,
8. Trocknen in Erde.

Die eingehende Erläuterung dieser einzelnen Verfahren muss aus dem Original ersehen werden. Auf das Trocknen folgt die Reinigung der getrockneten Pilze, welche je nach der angewendeten Decke durch vorsichtige Erweichung derselben mit Wasser oder über einer heissen Platte erfolgt. — Sodann berichtet Verfasser weiter über Pilzsammlungen und ihre Aufbewahrung. Die Aufbewahrung der Präparate hat in einem trockenen Locale zu geschehen. Verfasser hat gefunden, dass als einziger Schädling seiner Sammlungen eine kleine Motte auftritt, und dass sie im übrigen „kaum zerstörungsfähig" sind. Des weiteren giebt Verfasser detaillirt an, welche Pilze in dieser, welche in jener Weise am besten getrocknet und zu Präparaten hergerichtet werden. Es eignen sich so z. B. für das Verfahren No. 1 Collybia stolonifera, Marasmius oreades Fr., Mycena laevigata, Psalliota campestris L. u. a., für das Verfahren No. 5 Morchella esculenta Pers., Russula virescens Fr. u. a. m.

Gérard *) hat eine grosse Uebereinstimmung der Bestandtheile von *Lactarius piperatus* Fr. mit denen von *Lactarius vellereus* Fr. constatirt. Es fanden sich darin von flüchtigen Säuren Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, von festen Säuren Oelsäure und Stearinsäure, theilweise frei, theilweise als Glyceride. Interessant ist das Vorkommen eines Cholesterins, welches mit dem Ergosterin im Mutterkorn identisch zu sein scheint. Der Schmelzpunkt stimmte genau, dagegen zeigte das Drehungsvermögen eine Differenz. Nach Bourquelot enthält der junge Pfifferling im frischen Zustande constant Trehalose, welche später verschwindet, und zwar so rasch, dass man 5 Stunden nach dem Stehenlassen der Pilze nur Mannit in denselben findet.

Nach mikrochemischen Untersuchungen von Belzung**) kommt im *Secale cornutum* zu zwei verschiedenen Zeiten *Amylum* vor. Nähert sich das Mutterkorn seiner Reife, so zeigt der Querschnitt beim Eintauchen in Jodwasser ein farbloses Pseudoparenchym mit deutlich abgegrenzter braunschwarzer peripherer Zone, ausserhalb derer sich eine conidientragende Bekleidung findet, und in dem Parenchym unregelmässige dunkelblau gefärbte Streifen, welche von Amylum-Körnchen herrühren. Eingehende Unter-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 279 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 239.
**) Journ. de Pharm. et de Chem. 1890, 283.

	Zusammensetzung der frischen Knollen	der Trockensubstanz
Wasser	78,33 %	— %
Proteïnstoffe	1,50 „	6,68 „
Amide	1,67 „	7,71 „
Fett (Aetherextract)	0,18 „	0,82 „
Stickstofffreie Extractstoffe	16,57 „	76,71 „
Rohfaser	0,73 „	3,38 „
Asche	1,02 „	4,70 „

Die Vertheilung des Gesammtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen, auf die Trockensubstanz der Knollen bezogen, ist folgende:

Stickstoff in Eiweissstoffen	0,91 %
Stickstoff in Nukleïn und anderen im Magensaft unlöslichen Stoffen	0,13 „
Stickstoff in nicht proteïnartigen Substanzen	1,23 „
Gesammtstickstoff	2,27 %

Lauraceae.

Einen Beitrag zur Anatomie der Lauraceenrinden lieferte Neumann Wender*). Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Rinden, welche der Sammlung des allgemeinen Oesterreichischen Apotheker-Vereins entstammen: 1. die Rinde von Cinnamomum Kiamis Nees (Cortex Massoy), 2. die Rinde von Cryptocarya pretiosa, 3. Cascara de Coto (Kropfrinde), Abstammung unbekannt, 4. die Rinde von Tetranthera Roxbourghii Nees, 5. die Rinde von Tetranthera fowiethiana, 6. die Wurzel von Tetranthera reticulata Meissa, 7. die Rinde von Tetranthera celastroides Mig. n. sp., 8. die Rinde von Nemodaphne cuneata Mssn., 9. die Rinde von Aidendron argenteum Griesel, 10. die Rinde von Persea gratissima Gaert., 11. die Rinde von Mespilodaphne moschata Mssn. Sämmtliche Rinden zeichnen sich durch einen aromatischen, meist an Zimt erinnernden Geruch und Geschmack aus, der durch das in grossen runden oder ovalen Zellen der Mittel- und Innenrinde vorkommende Oel oder Balsam bedingt ist. Der Kork ist meist dünnwandiger Plattenkork, dessen Zellen mit braunem Inhalt dicht erfüllt sind. Die Mittelrinde besteht aus zartwandigen Parenchymzellen, die häufig grosse Schleimzellen und Oeltropfen enthalten. Charakteristisch ist das massenhafte Auftreten von Krystallnadeln und wetzsteinförmigen dünnen Kryställchen, die namentlich die Markstrahlen erfüllen. Die innerste Zone der Mittelrinde ist fast ausnahmslos sclerotisch. Entweder bildet sich ein nur selten unterbrochener Steinzellenring, oder die sclerenchymatischen Zellen bilden mit den primären Bastfaserbündeln einen geschlossenen Ring. Die Bastfasern sind meist lang, spindelförmig und treten in mehr

*) Zeitschr. des allg. Oesterr. Apoth.-Vereins 1890, 459.

oder minder grosser Anzahl vereinzelt auf. Die Siebröhren sind meist zusammengefallen und bilden tangentiale Stränge. Sie sind dünn, lang und besitzen einfache, schwach geneigte Siebplatten. Häufig ist Callusbildung zu beobachten. Die Markstrahlen bestehen aus ein oder zwei, meist geschlängelten Reihen schwach gestreckter, zartwandiger Zellen, die oft mit Kryställchen erfüllt sind.

Cinnamomum Cassia Blume von J. Holmes *). Demselben sind über die Gewinnung der Cassiarinde von M. J. Humphreys, der einige Monate in China lebte, nähere Mittheilungen gemacht worden. Hiernach werden rund um Stamm und Zweige vermittelst eines hackmesserartigen Messers in der Entfernung von je 1 Fuss engl. Einschnitte gemacht und dann auf jeder Seite abwärts zu ein Längsschnitt. Mit einem etwas anders geformten Messer schabt man dann die Kork- und Peridermschicht ab. Der bei weitem beste Zimt soll nach Mittheilungen, die Humphreys geworden sind, niemals nach Europa gelangen und in Annam wild wachsen. Derselbe wird von den Chinesen ungemein theuer bezahlt, ist dem Ceylon-Zimt im äusseren Ansehen gänzlich unähnlich und thatsächlich dicker als gewöhnliche Zimtrinde. Die eigentliche Stammpflanze des Zimts ist, wie Holmes berichtet, erst im Jahre 1884 mit Gewissheit bekannt geworden. Bekanntlich wurde seinerzeit (1881) Charles Ford, der Vorsitzende des botanischen und forstlichen Departements zu Hongkong, nach den Cassiapflanzungen an dem West-River gesendet, um sich, behufs näherer Bestimmung der Zimtpflanze, Belegstücke an getrocknetem und lebendem Pflanzenmaterial zu sichern. Ueber dessen Forschungsergebnisse hat später W. T. Thiselton Dyer vor der Linnégesellschaft zu London Bericht erstattet. Dieser berichtete damals, dass, wenn auch thatsächlich in Südchina eine Cultur von Cassia lignea im Schwunge sei, die Pflanze doch nicht dort einheimisch zu sein scheine, während man sie in Cochinchina allerdings wild anträfe. Er bestätigte auch die Ford'schen Angaben, wonach die dicken Rinden von 10 Jahre alten und älteren Bäumen geerntet werden, die seither zur Samenzucht gedient haben und nun jüngeren Exemplaren Platz machen sollen; für gewöhnlich erntet man die Droge von 6 Jahre alten Bäumen. Es ist vermuthet worden, dass die bei den Chinesen so werthgeschätzte dicke Rinde aus Annam mit der von wild wachsenden Bäumen aus Cochinchina oder mit der von 10 Jahre alten Exemplaren identisch sei. Der Standort der wild wachsenden Cassia in Cochinchina ist nach den Berichten des Lieutenants Garnier ungefähr um den 19 ° n. B. in den Waldthälern von Se Ngum, einem der Zuflüsse am linken Ufer des Mekong, an der Grenze von Annam zu suchen. Ein Theil der dort gewonnenen Rinde wird auf dem Landwege nach China, ein anderer nach Banghok in Siam gesendet. — Thiselton Dyer ist der Meinung, dass Cinna-

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1025, p. 658.

momum Cassia vollständig mit Cinnamomum obtusifolium Nees übereinstimme, eine Species, welche, heimisch an den „Khasya hills" in Indien, eine ähnliche Rohdroge liefere. Holmes aber widerstreitet der Dyer'schen Ansicht, weil die Rinde von Cassia obtusifolium sich von der von Cinnamomum Cassia durch ihre faserige Struktur und einen wohl ausgesprochenen Geruch nach Koriander gänzlich unterscheidet. Allerdings ist auch diese Rinde schon, nachdem sie mit Dampf angefeuchtet und mit schwefliger Säure gebleicht wurde, als echte Zimtrinde auf den Londoner Markt gekommen. Ganz charakteristisch ist ihr Koriandergeruch. Nun wird von anderer Seite (Pharmacographia 530) eine Abart der Cassia „vera" erwähnt, welche man gelegentlich auch auf dem Londoner Markt antrifft und die neben ihrem mehr oder weniger ausgesprochenen Zimtgeruch auch einen solchen nach Wanzen besitzt. Dieser Umstand weist vielleicht darauf hin, dass in der Pflanze chemische Veränderungen vor sich gehen, ähnlich wie beim Koriander selber, dessen Blätter und unreifen Früchte ebenfalls einen recht unangenehmen Wanzengeruch von sich geben, während erst in der reifen Frucht sich der angenehme milde Koriandergeruch entwickelt. Der Ursprung jener Rinden, die unter dem Namen Cassia vera und „wild Cassia" zuweilen auf den Londoner Markt geworfen werden und wahrscheinlich von Batavia, Singapore, Kalkutta und Manilla kommen, muss noch näher erforscht werden. Dieselben zeichnen sich durch einen gewissen Schleimgehalt aus; der kalte Auszug besteht aus einer dicken eiweissartigen Flüssigkeit, die wohl mit essigsaurem Blei einen dicken, zähen Schleim giebt, aber nicht mit Alkohol.

Nach Humphreys*) ist *chinesischer Zimt* wesentlich von der gewöhnlichen Cassia lignea verschieden, aber auch nicht mit Ceylonzimt identisch. Der Preis desselben ist ausserordentlich hoch, und in einzelnen Fällen bezahlen die Chinesen für eine Unze davon mehr als für ein Pikul = 60,1 kg Cassia. Sechs untersuchte Muster zeigen sich im Geruche dem Ceylonzimt sehr ähnlich, zuweilen war die Schärfe eine anhaltendere. Der chinesische Zimt wächst in Annam wild, südlicher als die chinesischen Provinzen Kwangse und Kwangtung liegen, wo Cassia cultivirt wird. Infolge des hohen Preises, den die Chinesen dafür zahlen, wird dieser Zimt nicht exportirt. Es giebt eine ganze Anzahl Varietäten davon, die in Annam besonders in der Nähe einer Bergkette Ching Fa vorkommen, zumal die theuersten Sorten werden dort gesammelt, und zwar von Bäumen, die 100 Jahre und darüber alt sind, eine Höhe von 20 bis 50 und einen Stammumfang von 4 bis 5 Fuss besitzen. Die Annamiten, welche solche Bäume aufsuchen, nehmen gewöhnlich auf 2 Monate Proviant mit. Infolge der hohen Bewerthung werden jene Zimtbäume ihrer Rinde vollkommen beraubt und sterben daher ab. Die beste Sorte ist der Ching Fa Kwei (Kwei-Zimt), nach der Berg-

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1051, p. 123.

kette genannt, sie kostet 25 Dollar die Unze. Chinesische Aerzte halten dieselbe gegen Krankheiten der Lunge und der Niere, gegen Augenentzündungen, Krämpfe der Kinder, Zahnschmerzen und andere Uebel für wirksam. Wenn ein Stück sich gegen irgend eine gefährliche Krankheit als heilkräftig gezeigt hat, so wird dasselbe Sham Kwei (Gotteszimt) genannt, es gilt als unschätzbar, und man bezahlt dafür, wenn überhaupt erhältlich, das 50- bis 100fache Gewicht Silber. Als nächstbeste Sorten gelten der Foo Kwei, bitterer und Yo Kwei, wilder Zimt, welche aus derselben Gegend kommen. Der Aufguss des ersteren ist hell und bitter, der des letzteren aber süsslich und dunkelroth gefärbt. Die genannten 3 Arten sind sehr selten. Aus der Nähe der genannten Bergkette stammt der Ngoi Ho Kwei, eine gute Sorte, die von den chinesischen Aerzten gewöhnlich verordnet wird und in den einheimischen Drogenläden leicht erhältlich ist. Sie kostet 5 bis 7 Dollar die Unze. Viel geringer und zugleich gewöhnlicher Handelsartikel ist der Ko Shan Kwei, welcher nur 50 Cents bis 3 Dollar das Catty (600 g) kostet.

Zur *Sammlung der Zimtrinden* *) bedient man sich in China eines hackenartigen Messers, mit welchem die transversalen Schnitte in Abständen von 1 Fuss an den Zweigstämmen und die weiteren Spaltungen der Rindenstücke gemacht werden, ferner eines Hobels, welcher dazu dient, nach dem Abnehmen der Rinde von den Aesten die Korkschicht zu entfernen.

Schimmel & Co. **) berichten über eine Probe *Gewürznelken,* die durch Feuchtigkeit beschädigt und höchst unansehnlich, aber sonst von gutem Aroma waren. Angeblich stammte dies Gewürz nicht von Caryophyllus aromaticus L., sondern von Dicypellium caryophyllatum Nees., dem sog. Nelkenzimtbaum, welcher Cortex caryophyllatus liefert.

Schimmel & Co.***) berichten über *Laurus Benzoïn Houtt*****) Folgendes: Alle Theile des Strauches besitzen angenehm aromatische Gerüche, die jedoch auffallender Weise unter sich ganz verschieden sind. Durch Destillation mit Wasser wurden erhalten:

a) Aus der Rinde ca. 0,43 % eines nach Wintergreen riechenden Oeles, vom specifischen Gewicht 0,923; es siedet zwischen 170—300°. Die Rinde wird in den Vereinigten Staaten gegen Wechselfieber angewendet.

b) Aus den Beeren 5 % eines aromatisch gewürzhaft und kampherartig riechenden Oeles, vom specifischen Gewicht 0,855. Der Siedepunkt liegt zwischen 160—270°.

c) Aus den Schösslingen ca. 0,3 % eines kampher- und calmusartig riechenden Oeles. Spec. Gewicht 0,923.

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 117.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 34.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 50.
****) Gehört unter dem Namen Styrax Benzoin zu der Familie der Styraceae.

d) Aus den Blättern ca. 0,3 % ätherisches Oel von höchst angenehm lavendelartigem Geruch. Spec. Gewicht 0,888.

Eine Abkochung der kleinen Zweige und Schösslinge steht bei der Landbevölkerung als Wurmmittel in Ansehen. Auch bei schwachen Fieberzuständen soll dieselbe gute Dienste leisten.

Cinnamomum Camphora Nees et Eberm. Die Kampherwälder Süd-Japans, die theils im Besitz der Regierung, theils Privateigenthum sind, liefern nebst Formosa die Hauptmenge des Bedarfes an Kampher. Aus dem Umstand, dass die im Besitz der Regierung befindlichen Wälder, trotz ihres Reichthums an Bäumen, nur eine sehr unregelmässige Zufuhrquelle bieten, die im Privatbesitz befindlichen Wälder andererseits aber stark ausgebeutet sind und neu angelegte Pflanzungen infolge des langsamen Wachsthums der Bäume für eine Reihe von Jahren wenig Aussicht auf eine grössere Gewinnung an Kampher geben, erklärt sich der gegenwärtig hohe und noch immer steigende Preis desselben. Trotz alledem ist die Production auf das äusserste getrieben und verliert die eben bereitete Waare, da sie zu schnell dem Handel übergeben, bei ihrem Transport ca. 5 % mehr an Gewicht als früher, wo sie in trokenem Zustande geliefert wurde. In der kalten Jahreszeit, wo der Stearoptenreichthum der Stämme und Wurzeln ein grösserer sein soll, wird die Hauptmenge dargestellt. Obgleich Nagasaki viel Kampher liefert, so sind doch infolge der Verschiebung der Hauptdestillationsorte gegen Norden, die Verfrachtungsverhältnisse für diesen Ort sehr ungünstig, so dass der Handel in Hiogo (Kobe), dem für die Ausfuhr des Kamphers wichtigsten Platze, immer mehr centralisirt wird *).

Ueber die Aussichten der Kampherindustrie in Florida schreibt John M. Maisch **). Der Kampherbaum wächst auf Florida auf noch so kärglichem Boden und nimmt 9 Monate lang im Jahre zu. Nach 2 bis 3 Jahren bedarf er keiner Pflege mehr, im Alter von 12 Jahren hat er meistens schon einen Durchmesser von 12 Zoll englisch erreicht. Im Alter von 4 bis 5 Jahren ist er bereits 10 Fuss hoch und 4 Zoll dick, jeder seiner Theile ist dann schon sehr kampherreich. Der immergrüne Kampherbaum ist gegen die klimatischen Einflüsse auf Florida gefeit, auch schonen die Thiere seiner; schon vom fünften Jahre ab wird er zur Kamphergewinnung benutzt. Das aus der Floridaner Cultur erhaltene Product gleicht in Bezug auf Geruch und Zusammensetzung völlig der aus China und Japan importirten Waare. Die Kamphercultur dürfte auf Florida die Orangen- und Zuckerrohrcultur weit überflügeln.

Lichenes.

Cetraria islandica. Zur chemischen Charakteristik der Bestandtheile des isländischen Mooses von A. Hilger und O. Buchner ***).

*) Chem. and Drugg. 1890, 516.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 11, 565.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 461.

Die zuerst von Knop und Schnedermann dargestellte und später von Strecker näher untersuchte Lichestearinsäure und Cetrarsäure sind von Hilger und Buchner neuerdings untersucht. Die Flechte wurde grob gepulvert, mit Petroleumäther völlig ausgezogen und dieser Auszug durch Abdestilliren zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Wasser angerührt, indem zwischendurch kleine Portionen Natriumhydrocarbonat mit der Vorsicht zugegeben wurden, dass ein Theil des Petroleumätherrückstandes ungelöst blieb. Die Lösung wurde siedend heiss filtrirt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wurde abgepresst, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle, von den Farbstoffen befreit und die so erhaltene Lichestearinsäure aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Lichestearinsäure bildet voluminöse, weisse Massen, welche vielfach aus sternförmig gruppirten kleinen Prismen bestehen. Sie schmilzt bei 120°, ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether, Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Sie hat die Zusammensetzung $C_{48}H_{76}O_{13}$ und ist eine zweibasische Säure. Es wurde eine Anzahl Salze derselben dargestellt, jedoch konnte keines krystallisirt erhalten werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte sie Caprinsäure unter gleichzeitigem Auftreten von Kohlensäure.

Die Cetrarsäure wurde nach dem von Knop und Schnedermann angegebenen Verfahren dargestellt. Es gelang nicht, sie im krystallinischen Zustande zu erhalten. Sie bildet ein weisses, bitter schmeckendes Pulver, ist in Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_{12}$ und ist ebenfalls eine zweibasische Säure.

Liliaceae.

Lilium bulbiferum L. u. *Lilium candidum L.* Gehe & Co.*) berichten über aus *Shanghai eingesandte Lilienblüthen und Lilienzwiebeln;* erstere, die ungeöffneten getrockneten Blüthen von Lilium bulbiferum L., bilden eine allgemeine Zuspeise zum Fleisch, die Lilienzwiebeln, die nicht getrockneten Zwiebeln von Lilium candidum L. und anderen Species, sollen mit Hühnerbouillon gekocht ein allgemein kräftigendes Mittel sein.

Aloë. Trotz der genauen Kenntniss mancher Aloësorten giebt es andere, über die noch sehr wenig bekannt ist. In erster Linie gehört hierher die von Holmes**) beschriebene Curaçao-Aloë, die dem Londoner Markte zugeführt wird, sich durch einen eigenartigen, dem Barbados-Aloë ähnlichen, jedoch deutlich noch unterscheidbaren Geruch auszeichnet und nach Stoeder das Curaçao-Aloïn zu 5 % enthält. Dieses Curaçao-Aloïn liefert wie das Barbaloïn ein Bromderivat, ist geruchlos und bitter, ohne Asche, anfangs mit Caramelgeruch verbrennend und reducirt Fehling'sche

*) Handelsber. von Gehe & Co., April 1890, 21.
**) Pharm. Journ. 1890, p. 561.

Lösung. Im Unterschied zu dem Barbaloïn wird es von Tannin nicht gefällt, giebt mit Goldchlorid eine ziegelrothe Färbung, während Barbaloïn erst himbeerroth, dann violett gefärbt wird. Die beiden hauptsächlichsten, im Handel vorkommenden Sorten sind eine durchscheinende (capensis) allmälig mattwerdende und eine matte (hepatica). Auf Curaçao, Aruba und Bonaire wird nur A. vulgaris Lam. cultivirt und dient als Viehheilmittel und zur Darstellung von Farbstoffen, A. spicata Thunb. kommt seltener vor. In das von Bäumen und Gestrüpp befreite Terrain werden ohne jede weitere Bearbeitung die jungen Pflänzchen in 2 Fuss Abstand eingesetzt. Selbst auf sehr steinigem Boden gedeiht die Pflanze und treibt bei andauerndem Regen während der Wachsthumsperiode ausser einer ansehnlichen Saftmenge eine grosse Anzahl von Schösslingen, welche die Vermehrung vermitteln, da andererseits ein Antreiben aus dem Samen nicht stattfindet. Kurze Zeit nach ausgiebigen atmosphärischen Niederschlägen werden die Blätter geschnitten, in schiefstehende hölzerne Rinnen gebracht und der austretende Saft in kupfernen Kesseln unter Umrühren zu einer gewissen Consistenz eingedickt. Alle drei Aloësorten Curaçao, Bonaire und Aruba kommen unter dem Namen Curaçao-Aloë in den Handel, die auf Curaçao cultivirte Aloë zerfällt in 2 Sorten: in A. vulgaris und A. spicata.

Die chemischen Untersuchungen wurden von van Eeden ausgeführt und zwar die Farbenreactionen, welche diese genannten Sorten mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, Ammoniak und endlich mit Bromwasser gaben, auch noch von Bainbridge-Morrow auf andere Aloësorten ausgedehnt, deren Abstammung unzweifelhaft war, um aus den so erhaltenen Reactionen einen Schluss auf die Abstammung neuer Handelssorten ziehen zu können.

Brainbridge und Morrow*) haben versucht, durch Farbenreactionen, die am Safte verschiedener Species von Aloë hervortreten, die Abstammung verschiedener Aloësorten und besonders der Capaloë zu bestimmen, doch haben die Untersuchungen insofern eine Lücke, als eine authentische Aloë spicata nicht aufzutreiben war. Bedenken gegen die Methode selbst muss der Umstand erregen, dass Brom mit vielen untersuchten frischen und eingedickten Aloësäften, welche der botanische Garten zu Kew lieferte, Farbenreactionen gab, während solche an den untersuchten Aloësorten des Handels nicht hervortraten. Immerhin ist es von Interesse, dass der Saft verschiedener Aloëspecies mit den nämlichen Reagentien behandelt verschiedene Farbenreactionen liefert, wie dies bisher schon von der Aloë verschiedener Provenienz bekannt ist. Die angewandten Reagentien sind einerseits Salpetersäure, andererseits Schwefelsäure- und Salpetrigsäuredämpfe, endlich die von Cripps und Dymond ange-

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, p. 570 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 126.

gebenen, Schwefelsäure und conc. Salpetersäure mit und ohne Zusatz von Ammoniak. Br. u. M. betonen besonders das eigenthümliche Verhalten der Aloë capensis gegen Salpetersäure. Während Barbados- und Curaçaoaloë mit Salpetersäure karmoisinrothe, später hellrothe Färbung giebt, Natalaloë dauernd dunkelkarmoisin und Socotora- und Leberaloë keine derartige Farbenreaction geben, wird Cap-Aloë damit zuerst röthlich, dann aber nach längerem Contakt grün. Diese Farbenreaction, welche sich mehrere Stunden hält, kommt nur dem Safte von Aloë africana Mill. zu, und da auch die übrigen Farbenreactionen dieselben sind (mit Ausnahme der Brom-Reaction) so halten sich Verfasser berechtigt, die Capaloë von dieser Species abzuleiten. Eine ähnliche Uebereinstimmung der Reagentien zeigten Natalaloë und der Saft von Aloë socotrina Lam., der übrigens, wie der eingekochte Saft von Aloë ferox Lam. und Aloë purpurescens Haw. eine deutliche Purpurfärbung zeigt. Die als Socotoraaloë im englischen Handel bezeichnete Sorte gab keine übereinstimmende Reaction mit dem Safte der Aloë Parryi Batler, der in seinen Farbenreactionen mehr zu der Leberaloë stimmte. Auch die vorerwähnten holländisch-westindischen Sorten stimmten nicht ganz zu dem Safte von Aloë vulgaris, sodass Holmes geneigt ist, Beimengungen des Saftes anderer Species (A. spicata, A. socotrina) anzunehmen.

Einige Notizen über Natalaloëarten bringt J. Medley Wood*). Dieselben blühen erst gegen Anfang Juli oder im Juli, erreichen durchschnittlich eine Höhe von 8 bis 10 Fuss, manchmal auch eine solche von 15 bis 20. In Betracht kommt wesentlich Aloë ferox Lam., die hauptsächlich in den Thälern oder an sanften Hügelreihen wächst. Der Aloëarbeiter ist mit einem festen ledernen Handschuh, einem hirschfängerartigen Messer oder einer Hippo und einigen viereckigen Trögen ausgerüstet. In diese legt er die abgeschnittenen Aloëblätter reihenweise über einander und zwar so, dass sich die abgeschnittenen Enden nach der Basis des Troges neigen. Der Saft sammelt sich dann am Boden desselben und wird in Eimer gefüllt. Später bringt man ihn in eiserne Kochtöpfe. Sobald unter diesen das Feuer brennt, muss der Saft gerührt werden. Er klebt zunächst an den Seiten und dem Spatel an, wird nach ein- bis anderthalbstündigem Kochen jedoch immer dicker, und wenn er sich endlich in der Mitte immer mehr zusammenballt, stellt man ihn zum Abkühlen hin. Es ist wichtig, dass die richtige Kochzeit innegehalten wird, bei abgekürzter tropft später noch Saft aus der versandbereiten Aloë. Man kann dieselbe zu allen Jahreszeiten gewinnen, in den Sommermonaten erhält man jedoch mehr Saft, der aber auch wässeriger ist. Die meiste Ausbeute soll man übrigens aus den stachligen Blättern erhalten.

---

*) The pharm. Journ. and Transact. 1890, 1067, 495.

Linaceae.

Ueber *die Bestandtheile des Flachses* machen C. F. Cross und E. J. Bevan*) Mittheilungen. Sie fanden, dass derselbe beim Kochen mit Alkohol 3 bis 4 % abgiebt. Beim Abkochen scheidet sich aus der alkoholischen Lösung ein grünlich weisses Harz aus, welches bei der Hydrolyse mit alkoholischem Natrium Cerylalkohol liefert.

Lobeliaceae.

Ueber das Alkaloïd des Krautes und der Samen von Lobelia inflata L. berichtet C. Siebert**) in einer vorläufigen Mittheilung. Zur Darstellung dieses, sowohl aus dem Kraute, als auch aus dem Samen als sirupartiges blassgelbliches Liquidum von stark alkalischer Reaction erhaltenen Alkaloïds, wurden Samen und Kraut mit essigsäurehaltigem Wasser wiederholt extrahirt. Nachdem diese Auszüge nach dem Uebersättigen mit Natriumbicarbonat mit Aether ausgeschüttelt, wurde dem Aether durch Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser das Alkaloïd entzogen und alsdann blieb nach nochmaligem Uebersättigen mit Natriumbicarbonat, Ausäthern und Verdunstenlassen des Aethers bei dem Samen sowohl als dem Kraute, ein Alkaloïd zurück, dessen salzsaures und Platindoppelsalz zu der Formel $C_{18}H_{23}NO_2$ führten. Ob die in beiden Fällen erhaltenen Alkaloïde identisch oder nur isomer sind, bleibt noch dahingestellt.

Loganiaceae.

Strychnos nux vomica L. Die von A. Tschirch***) unter dem Titel „Indische Fragmente“ erscheinenden Arbeiten bringen als erstes Glied einer Reihe von pharmakognostischen Studien eine ausführliche Beschreibung des Strychnosbaumes Strychnos nux vomica L., wie ihn Verfasser bei seiner indischen Forschungsreise 1888/89 auf den Inseln Ceylon und Java angetroffen. Nach kurzen Angaben über das Aeussere des Baumes berichtet er über Dinge, die in der Litteratur seither nicht oder unrichtig besprochen worden sind, wie folgt:

Die älteren Internodien des Baumes sind von brauner Farbe mit länglich ovalen oder rundlichen Lenticellen, die jüngeren hingegen tiefgrün gefärbt und lenticellenfrei. Die Inflorescenzen sind zusammengesetzt und zwar Trugdolden. Die Grundachsen sind racemös, Auszweigungen cymös, die untersten Achsen stehen für gewöhnlich in 2 dekussirten zweigliedrigen Quirlen, der untere mit dem obersten Blattpaar alternirend, während die terminale Achse ein Paar opponirter Sprosse trägt. Die Nebenachsen zweiter Ordnung sind theils racemös, theils cymös, Achsen höherer

*) Chem. News 1889, Vol. 60, No. 1567 d. Repert. d. Pharm. 1890.
**) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 464.
***) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 203.

Ordnung stets cymös oder echte Dichasien, oder Wickel (Fig. 1). Die mittelste Blüthe ist fast sitzend, blüht zuerst und ist meist schon abgeblüht, wenn die seitlichen gestielten Blüthen sich öffnen. Der Kelch ist gamosepal, die Korolle gamopetal und grünlich-gelb gefärbt. Der Fruchtknoten besteht aus 2 Karpellen und ist durch eine mediane Längsscheidewand in 2 Fächer getheilt. Zahlreiche Ovula, die stets nur zu 1—2 Samen (Fig. 2) ausgebildet werden, sitzen an der breiten Placenta. Die Früchte sind 40 mm lang, kugelrund, die Scheidewand ist verschwunden und der Samen in weissliches Fruchtfleisch eingebettet. Die Ovula sind campylotrop, krummläufig oder amphitrop (Fig. 3), während das an die Bündel der Placenta angefügte Funicularbündel am Ende strahlig verläuft bis zur Mitte des nierenförmigen Ovulums. Auf entwicklungsgeschichtlichem Wege entscheidet ferner der Verfasser die Frage bezüglich des Hilum's, der Raphe und Chalaza und zwar nimmt er ein mittelständiges Hilum ohne Chalaza und Raphe an. Nach Befruchtung der campylotropen Ovula tritt starke Vergrösserung ein, besonders an der der Mikropyle entgegengesetzten Seite, und die Placenta sowie die unbefruchteten, sich schnell bräunenden Ovula (Fig. 4) werden verdrängt. Beweis hierfür war eine 7 mm grosse Frucht, die noch deutlich diese Reste zeigte. Der Funiculus streckt sich nunmehr und hat, wenn das Fruchtfleisch aus den Karpellen und der Placentabasis sich entwickelt, schon eine ziemliche Länge erreicht, während er sich an seiner Eintrittsstelle in den Samen in ein Gewebe von Tracheen auflöst. Bei einem Samen von 4 mm Länge und 1 mm Dicke ist das Hilum bereits genau in der Mitte, Samenkern- und schale sind noch nicht scharf gesondert, die Epidermiszellen sind pallisadenartig gestreckt, während die am Hilum liegenden eine papillöse Vorstülpung zeigen, die später zur Haarbildung führt. Unter dieser Schicht befindet sich die Nährschicht, die bei Eintritt der völligen Reife des Samens zu der unter der Haarzone liegenden obliterirten Schicht zusammenfällt. Bei der weiteren Ausbildung des Samens legt sich das zarte, aus sehr dünnwandigen, reich mit Oel erfüllten Zellen gebildete, weiche Fruchtfleisch allseitig um den Samen, bei einem 14 mm langen Samen schon eine deutliche Differenzirung der Samenschale und des Endosperms zeigend (Fig. 5).

Das Endosperm ist noch dünnwandig, enthält schon reichlich Oel und auch Strychnin. Während das Endosperm des unreifen Samens luftführende Intercellularräume erkennen lässt, fehlen diese beim reifen Samen. Der Funiculus erstarkt, führt zahlreiche zarte Spiralgefässe und rings um dieselben sehr zartwandige Siebelemente. Die Epidermis des Samens sowohl als auch die basalen Theile des Funiculus zeigen deutlich differenzirte Haarbildungen und zwar ist jede der Epidermiszellen in ein Trichom ausgestülpt. (Fig. 6). Sobald am basalen Theile des Trichoms eine Verdickung der Wände eintritt, beginnen dasselbe sich umzubiegen. Infolge des zunehmenden Druckes, den das Fruchtfleisch auf den Samen ausübt, tritt eine allmälige Umbiegung der Haare gegen die

Peripherie des Samens ein. Erst wenn die Haare schon sehr stark umgebogen, verdickt sich auch der übrige Theil bis zur Spitze hin, während allmälig Längsleisten am Haar auftreten (Fig. 7), die schliesslich das ganze Lumen ausfüllen. Die früher als Hilum oder Chalaza gedeutete Erhöhung am Rande wird durch den darunter liegenden Keimling, speciell die keulenförmige Radicula gebildet. Selbst an der reifen Frucht ist das Fruchtfleisch noch sehr dünnwandig und enthält sehr kleinkörnige Stärke sowie Strychnin. Was die äusseren Parthien des Fruchtfleisches anbetrifft, so folgt auf eine mit zahlreichen Spaltöffnungen besetzte Epidermis ein dünnes Parenchym, alsdann eine Sklereïdenschicht. Erst kurz vor der Reife tritt Verdickung der Cellulosewandungen des Endosperms und Bildung von Aleuronkörnern ein. Letztere enthalten sehr zahlreiche ungleich grosse Globoide, so dass bisweilen sogar ein Korn die ganze Zelle erfüllt. Zum Studium dieser Aleuronkörner schlägt Verfasser die Methode von Dr. Lüdtke, d. h. die Schnitte 24 Stunden in absoluten Alkohol zu legen, vor. Die Kotyledonen sind von Procambiumsträngen durchzogen, die bei der Keimung sich zu Nervengefässbündeln entwickeln. Für gewöhnlich sind sie siebenrippig und fiedernervig, und die von der Blattbasis nach der Spitze bogenförmig verlaufenden Rippen durch Anastomosen verbunden. Beim Keimen wachsen die Kotyledonen in den Spalt hinein, der das Endosperm in 2 Hälften theilte und saugen aus dem sich ihnen dicht anlegenden „Quellgewebe" die gelösten Reservestoffe auf, während die Aleuronkörner und dann die Zellmembran gelöst wird. Was die in den Reservebehältern der Samen abgelagerten Kohlehydrate betrifft, so haben wir bei den Strychnossamen eine Uebergangsstufe von echtem und sog. Celluloseschleim anzunehmen. Schliesslich schildert der Verfasser anhangsweise noch den anatomischen Bau der Zweige. Die Rinde eines 4 mm dicken Zweiges ist von einer einreihigen Epidermis mit ausserordentlich stark verdickten Aussenwänden bedeckt. Bereits im 2. Jahre, also schon vor der Korkbildung treten im subepidermalen Gewebe Lenticellen auf. Das Gewebe der primären Rinde führt aussen Chlorophyllkörner, innen Kalkoxalatkrystalle, ein lockerer Kranz von Bastzellen schliesst sie nach innen ab. Hieran legt sich auf der Innenseite ein Sklereïdencylinder, der aus mehreren Reihen verdickter Steinzellen besteht, dann folgt der Siebtheil. Der Holzkörper besteht aus getüpfelten Gefässen, Holzparenchym und zahlreichen dickwandigen Libriformzellen und ist von Markstrahlen durchzogen. An der Innenseite zeigt er einen Kreis grosser Siebbündel, zwischen die sich keilförmige Streifen von Markgewebe einschieben.

Nach David Hooper*) sind die *Blätter von Strychnos nux vomica* als Tonicum und Antifebrile indischen Aerzten schon lange bekannt, wie denn auch die Rinde, das Holz und die Wurzel dieser und anderer Strychnosspecies mannigfache medicinische

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1067, 493.

Verwendung finden, so bei Geschwüren, Rheumatismus, Verrenkungen, Kopfweh und anderen Leiden. Einige Vergiftungsfälle, die bei Hausthieren durch den Genuss der Blätter hervorgerufen waren, machten den Verfasser auf dieselben aufmerksam. Die aus Bangalore bezogenen Blätter waren 63 bis 113 mm lang, 45 bis 60 mm breit, von ovaler bis rundlicher Form, etwas zugespitzt, ganzrandig, dick und weich, auf beiden Seiten glänzend, meist drei- bis fünfnervig und an einem 6 bis 12 mm langen Stiel geheftet. Im getrockneten Zustande gaben sie ein dunkelgrünes, säuerlich bitter schmeckendes Pulver. Die wässerige Lösung des alkoholischen Extraktes gab mit Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid und Jod- und Bromlösungen Niederschläge, zeigte also die Anwesenheit eines Alkaloïds an. Dasselbe gab jedoch auf Zusatz von Schwefelsäure und doppelchromsaurem Kali keine Strychninreaction, sondern zeigte bei der Behandlung mit HNO_3 die lebhafte Rothfärbung des Brucins. Durch siedendes Chloroform und Alkohol konnte Verfasser der Droge 0,354 % Brucin entziehen, das er mittels Mayer's Reagens, von dem 1 cc 0,0197 wasserfreiem Brucin entspricht, bestimmte, eine zweite Untersuchung ergab 0,368 %. Weiter fand er ein in Spiritus und wässerigen Alkalien lösliches Harz, das sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, die hernach ins Röthlich-braune übergeht, sodann eine in Benzol, aber nicht in Spiritus oder Alkalien lösliche Kautschukart. Das Alkaloïd erwies sich auf das allerbestimmteste als Brucin, in seiner Mutterlauge fand Hooper Oxalsäure. Mit dem Alkaloïd ist die von älteren Autoren als Strychnin- oder Igasurinsäure bezeichnete organische Säure verbunden, sie färbt sich mit Eisenchlorid grün und wird durch basisches essigsaures Blei aus ihren Lösungen gefällt. Aus dem heissen alkoholischen Chloroformextracte isolirte Hooper noch eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers, in dem er Loganin vermuthet. — Die getrockneten Blätter lieferten 11,86 % Asche.

Nicandra physaloides Gärtn., *Physalis daturaefolia Lam.**) Eine eigentlich in Peru heimische, jetzt aber durch den grössten Theil Amerikas hin verwilderte Pflanze mit aufrechtem, ästigem, kahlem Stengel, hellgrünen, eiförmigen bis eilänglichen, buchtig-eckigen, gezähnten, kahlen Blättern, überhängenden Blüthenstielen, grossem breitglockigen Kelch und hellblauer, am Grunde weisser Corolle. Die Staubgefässe sind am Grunde weichhaarig und ebenso wie der Griffel viel kürzer als die Corolle. Die überhängenden, kirschengrossen Beeren stehen bei den Eingeborenen Perus wegen ihrer diuretischen Wirkung in hohem Ansehen, sie sollen die von Sand und Gries herrührenden Urinbeschwerden ungemein erleichtern. In neuerer Zeit empfiehlt man von Nordamerika aus die Früchte der Nicandra physaloides als Diureticum und Mittel gegen Blasenleiden.

*) Gehört zu der Familie der Solaneae.

Magnoliaceae.

Illicium verum. R. Blondel*) giebt eine interessante Schilderung über *die Cultur des Sternanises und die Gewinnung des Sternanisöles.* Hiernach ist die französische Colonie Tonkin das am meisten in Betracht kommende Vaterland der Droge, die wir hauptsächlich im Districte Lang-Son antreffen. Letzterer hat ungefähr die Grösse zweier französischer Departements und liefert bei weitem die grösste Menge des im europäischen Verkehre gehandelten Oeles, nur eine verschwindend geringe Menge soll von den Philippinen stammen, eine etwas beträchtlichere entstammt chinesischen Sternanisplantagen, die den tokinesischen benachbart sind. Jene liefern ca. 5000 kg Oel im Jahre, die Ernte wird meistentheils in Hongkong durch englische Häuser zum Verschleiss gebracht.

Der tonkinesische Sternanis stammt von Illicium verum, welche Pflanze zuerst eingehender von Hooker beschrieben wurde. Sie ist ein grosser Baum von gegen 12 m Höhe, mit geradem, glattem, weisslichem Stamme, der an seiner Krone eine dichte Belaubung zeigt. Sowohl Rinde als auch Blätter sind sehr wohlriechend und ölreich, obwohl sie bis jetzt zur Oelbereitung noch keine Verwendung fanden. Auch die rothen, durch kleine weisse Staubfäden ausgezeichneten Blüthen besitzen einen starken, schon von weitem bemerkbaren Geruch. Ihre Blüthezeit fällt in den April und dauert gegen fünfzehn Tage. Die Fruchternte beginnt gegen Mitte Juni und setzt sich bis Ende August fort. Die Früchte werden von den Tonkinesen vermittelst Stangen oder mit der blossen Hand eingeerntet und in Säcken nach den einzelnen Destillerien gebracht. — Regelmässige Sternaniskulturen giebt es in Tonkin nicht, wir treffen sich selbst angesäet habende kleinere oder grössere Gebüsche Sternanisgehölze in ziemlicher Zahl an, am häufigsten finden wir dieselben an den östlich gegen das Meer hin gelegenen Abhängen. Die Entwickelung der Sternanisbäume erheischt keinerlei besondere Fürsorge, indes scheinen dem Boden gewisse, noch nicht näher erforschte Bedingungen zukommen zu müssen, thatsächlich sind gewisse Akklimatisationsversuche auf äusserlich geeignet erschienenen Territorien resultatlos geblieben. Die Sternanispflanzungen Tonkins gehören in der Regel der Stadt- oder Landgemeinde an, auf deren Gebiete sie sich von selbst angesiedelt haben. Die Fruchternte geschieht auf Kosten der Gemeinde, auf deren Gebiete die Pflanzen sich angepflanzt; der Gewinnst aus dem Verkaufe des Oeles wird gleichmässig unter die Einwohner vertheilt. Es ist ein reiner Ausnahmefall, wenn diesem oder jenem Grossgrundbesitzer das eine oder andere Sternanisgehölz als Eigenthum gehört. — Die Sternanisbäume liefern erst im 12. Lebensjahre verwerthbare Früchte, bis dahin haben sie eine ungefähre Höhe von 4 m erreicht; nach zurück-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 5. Sér. XX, No. 12.

gelegtem 30. bis 35. Lebensjahre vermindert die Ernte sich sehr und der Baum stirbt ab. Jedoch werden die Bäume niemals gefällt; ihr Holz, welches glatt und sehr hart ist, wird von den Eingeborenen als „geheiligt" betrachtet und darf nicht verwerthet werden. Die Destillation der Früchte findet in dem Orte statt, zu dessen Gemarkung die Illiciumpflanzungen gehören. Obwohl die Oelgewinnung in höchst primitiver Weise vermittelst eines gemauerten Destillationsofens statthat, so ist das erhaltene Product doch ziemlich rein. Jeder Ofen wird durchschnittlich mit 400 kg Früchten beschickt, die ungefähr 10 kg Oel liefern. Das Oel selbst wird zunächst auf den Markt nach Lang-Son gebracht, die jährlich dort gehandelte Menge beträgt 30- bis 35000 kg. Von dort bringt man die Waare in Blechkanistern verpackt auf dem Rücken nach dem „rothen Fluss", von wo sie vermittelst Schaluppen nach Haï-Phong, der Hafenstadt von Tonkin, zum grössten Theile übergeführt wird.

In Tonkin existirt ausser Illicium verum keine andere Illiciumart; in dem benachbarten Annam finden wir allerdings eine andere Species, deren Früchte jedoch nicht zur Oelbereitung verwerthet werden. Dieselben sind kleiner als die von Illicium verum, an ihrer Spitze etwas bogenförmig gekrümmter als diese und an ihrer Oberfläche mehr oder minder runzelig. Man hält sie, ob mit Recht oder Unrecht steht dahin, sogar für giftig, und nur ganz selten sind sie in wenigen Exemplaren echter Waare beigemischt. Indes kommen die eigentlich giftigen Sternanissamen doch nur von dem japanischen Illicium religiosum. Die annamitische Species dürfte möglichenfalls eine Varietät dieser Illiciumart sein; sie wächst als geheiligter Baum in der Nähe der Tempel. Die in Japan unter dem Namen „shikimi" bekannten Früchte von Illicium religiosum liefern nur eine ganz geringe Menge wohlriechenden Oeles. Seine Zusammensetzung ist seinerzeit in sehr sorgfältiger Weise durch Eykman beschrieben worden. Er lernte uns das Shikimin, das Shikimol, das Shikimipikrin und die Shikimisäure näher kennen.

Eine noch zu erwähnende Species ist Illicium combogiense. Dieser Art schrieb man irrthümlicherweise einstmals das sogenannte „chinesische Sternanisöl" zu; ihre Früchte sind aber von gar keiner kommerziellen Wichtigkeit und sollen, wie Balansa behauptet, bis dato auch keiner Destillation im grossen unterworfen worden sein.

Nach Barral*) wirken die Früchte von *Illicium parviflorum* auf Thiere in ähnlicher Weise giftig, wie die sog. Shikimifrüchte von *Illicium religiosum Sieb. et Zucc.* Bei Hunden treten danach Erbrechen, Verlust der Empfindung, Lähmung des Hintertheils, Krämpfe und Starrkrampf auf. Das giftige Prinzip soll seinen Sitz in den Samen haben.

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 319.

Meliaceae.

Naregamia alata W. et A., Goanese Ipecacuanha. H. H. Rusby*) macht als Ersatz der Ipecacuanha auf die in Westindien heimische und dort zahlreich vertretene Naregamia alata aufmerksam, die hinsichtlich ihres Wuchses und in Bezug auf die Wahl ihres Standortes mit der Ipecacuanha viel Aehnlichkeit besitzt, wenn letztere auch etwas höher wird und sich mehr verästelt. Die Blätter sind dreitheilig, der Blattstiel geflügelt, die weisse trichterförmige Blüthe ist in der Knospenlage gedreht. Man verwendet die Wurzel sowie die unteren Stammtheile, und zwar schreibt man der dicken Rinde die medicinische Wirkung zu. Die Wurzeln sind kriechend, gekrümmt, haben eine durchaus unebene Oberfläche, sind dunkelbraun und werden beim Trocknen grünlich. Die Mittellage der Rinde besteht aus dünnwandigen, ein gelbliches Oel enthaltenden Zellen, während die inneren Zellen reisähnliche Stärke führen. Das Holz ist gelblicher als das der Ipecacuanha. Die Droge hat an und für sich schon einen unangenehmen, aber nur schwachen Geruch, der sich jedoch sehr verstärkt und geradezu ekelerregend wird, wenn man sie pulvert. Ihr Geschmack ist widerwärtig.

Menispermaceae.

Jateorrhiza Calumba Miers. Bocchiola**) hat die *hauptsächlichsten Bestandtheile der Colombowurzel* gesondert in der Rinden- und Holzschicht quantitativ bestimmt. Die Resultate ergiebt folgende Tabelle:

	Versuch I.		Versuch II.	
	Aussentheil	Inneres	Aussentheil	Inneres
100 Th. Wurzel lieferten:				
Wasser	13,00	14,00	12,00	14,00
Asche	5,00	6,00	7,00	8,00
Aetherextract	0,7	0,8	—	—
Alkoholextract	3,89	3,86	—	—
Wässr. spirit. Extract	17,96	17,8	—	—
Columbin	1,42	1,9	2,07	2,63
Columbin titrirt	0,98	1,38	—	—
Berberin	1,43	0,72	2,05	1,02
Berberin titrirt	2,95	1,45	—	—
100 Th. Asche enthielten:				
Kieselsäure	14,13	7,42	20,16	10,7
Phosphorsäure mit Eisen	6,11	1,61	6,58	1,9
Phosphorsäure mit Alkalien und Erdmetallen verbunden	5,04	12,63	9,92	21,23

*) Drugg. Bull. 1890, Vol. IV, No. 7, 212.
**) Annali di Chim. 1890, 188 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 807.

Wasser ist im Innen- und Aussentheile ziemlich gleich, Asche im Aussentheile ist in etwas geringerer Menge vorhanden. Columbin prävalirt im Innern, Berberin im Aussentheile. Kieselsäure ist im letztern in doppelter Menge vorhanden. Erdphosphate finden sich vorwaltend in Begleitung des Columbins, Eisenphosphat neben dem Berberin. Alte Colombo (Versuch II) enthielt mehr Alkaloïde als junge.

Mimosaceae.

Algarobia glandulosa von James Clavin*). Algarobia glandulosa Torrey und Gray, Prosopis iuliflora De., im Texanischen Mezquite genannt, ist heimisch in Südamerika, in Mexiko und findet sich heutzutage in ganz beträchtlicher Menge im südwestlichen Gebiete der Vereinigten Staaten, insbesondere aber in Texas. Hier bedeckt die Pflanze ungemessene Strecken Landes und ist unter den dort einheimischen Bäumen und Sträuchern bei weitem der gemeinste. Sie ist sehr fruchtbar, breitet sich rasch aus und vermehrt sich da, wo sie Wurzel fasst, ungemein. Je nach Standort bald strauch-, bald baumartig, wächst sie zu einer Höhe von 3 bis 40 Fuss, hat dornige Aeste und ist dem Blätterabfall unterworfen. Die doppelt gesägten Blätter stehen einzeln oder in Büscheln, an ihrer Basis sind sie mit einem Paar gerader weisslicher Dornen ausgerüstet. Sie sind fiederspaltig, 4 bis 7 Zoll lang und bestehen aus 8 bis 15 Paaren linear-oblonger Fiederblättchen. Die polygamischen Blüthchen haben einen fünfzähnigen Kelch, 5 Blumenblätter, kurzen Stiel und sind in achsenständigem Kätzchenblüthenstande angeordnet. Ihr Geruch ist ein angenehmer. Die Frucht besteht aus einer 4 bis 6 Zoll langen Hülse, 2 bis 12 Hülsen sind zu einem Büschel vereinigt. Aeusserlich ist die Hülse grünlich-gelb gefärbt mit rothen Streifen dazwischen, innerlich ist sie schwammig und enthält 10 bis 20 Samen, von denen jeder in einer besonderen Höhlung liegt, zwischen den einzelnen Höhlungen verengt sich die Hülse. An trockenen Orten reift die Algarobia glandulosa ihre Früchte bereits gegen Ende Juni, an anderen dauert der Reifungsprocess bis gegen September hin. Ihre Fiederblättchen werden mit grossem Erfolge gegen Augenentzündungen angewendet, auch gegen Entzündungen der Oberhaut werden sie empfohlen. In Form einer heissen Infusion werden sie gegen milde Formen des Fiebers gegeben. Sie sind von smaragdgrüner Farbe, haben einen eigenthümlichen Geruch und einen bitteren, gleichsam schleimigen Geschmack. Die Blüthen haben keine medicinische Verwendung. Die Hülsen dagegen besitzen Eigenschaften, die sie recht werthvoll machen. Ob sie ausser einer mild abführenden Wirkung noch sonstigen pharmakologischen Werth haben, ist ausserordentlich zweifelhaft, aber in ökonomischer Beziehung sind sie sehr geschätzt. Im reifen Zustande sind sie für das Vieh ein Futter

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, p. 66.

erster Güte und eine stattliche Menge wird alljährlich eingeerntet, einerlei ob das Jahr für die Erzeugnisse des Ackerbodens ein günstiges oder ungünstiges ist. Sie sind reich an Traubenzucker und anderen nährenden Stoffen und werden sehr leicht verdaut, im unreifen Zustande erregen sie allerdings bei Pferden und Rindvieh Durchfall. Ein bei den Mexikanern beliebtes Getränk, die sogenannte „atole", wird durch Abkochen der zerstossenen Samen bereitet, ebenso verschaffen sich dieselben durch Gährung der wässerigen Infusion der Früchte ein alkoholisches Getränk. Angesichts der Thatsache, dass die Hülsen indehiscent, nicht aufspringend, sind und kurz nachdem sie auf den Boden gefallen sind, von den Insecten gefressen werden, oder, und dies ist meistentheils der Fall, als beliebtes Viehfutter gesammelt werden, ist es sehr zu verwundern, dass die Algarobia glandulosa solch ungemeine Verbreitung hat, vielleicht erklärt sich der Umstand dadurch, dass die Samen im Thiermagen unverdaut bleiben und mit den Exkrementen ins Freie wandern. Nach einer Analyse von Dr. Havard enthalten sie 26 % Glykose, Eiweiss und Gummi, ebenfalls auch Spuren von Fetten und Salzen.

Das Holz ist gegenwärtig der wichtigste Theil der Pflanze, denn es liefert für Texas die Hauptmasse des Brennmaterials; auch als Bau- und Werkholz steht es deshalb in hohem Ansehen, weil es den Stürmen der Witterung und dem Zahn der Zeit Trotz bietet und selbst in der Erde lange Zeit unversehrt bleibt. Die Eigenschaft der Dauerhaftigkeit erlangt es durch seinen hohen Gerbstoffgehalt, der es zur Lederbereitung als sehr dienlich erscheinen lässt. Der Gerbstoff der Algarobia glandulosa gleicht dem der Gallen, mit Eisenoxydsalzen liefert er denselben tintenartigen Niederschlag; er findet sich mehr im Centrum, dem Herzen des Holzes, als in den übrigen Theilen der Pflanze. Das röthlichbraune Holzinnere ist umgeben von einer leichten Lage kanariengelben Saftholzes. Der Querschnitt zeigt verschlungene, concentrische Ringe, deren Farben vom gelblichen bis zum purpurbräunlichen wechseln; die Markstrahlen aber sind so zart, dass sie mit blossem Auge kaum gesehen werden können. Die Linie zwischen dem rothen und gelben Holz ist äusserst scharf abgegrenzt. Die Späne des harten Holzinnern werden abgekocht und als Mittel gegen Diarrhöen und ähnliche Leiden benutzt. Die Rinde unserer Pflanze ist äusserlich von schmutzig-silbergrauer Farbe, die junge Rinde zeigt weisse oder weisslich-graue Flecken, die der älteren Bäume ist zusammengeschrumpft, tief eingerissen oder quer und der Länge nach gefurcht und oft mit Moos und Flechten bedeckt. Ganz junge Rinde hat einen sammetartigen, graubraunen äusseren Anschein, unterhalb der dünnen Epidermis zeigt sie sich etwas gestreift und grünlich. Die Innenrinde ist weisslich, fein gestreift, sehr faserartig, ihr Bast trennt sich leicht in dünne Lagen. Der Querschnitt der Rinde zeigt ein fein geflecktes Bild der Markstrahlen und Korkschichten. Letztere sind bei alten Rinden braun und schmecken bis zu einem gewissen Grade adstringirend.

Seinen röthlichen Farbstoff giebt er an Wasser und verdünnten Alkohol ab. — Die Innenrinde, alte wie junge, steht im Rufe, als adstringirendes Tonicum, zumal bei Unterleibsleiden, zu wirken.

Eine Eigenthümlichkeit der Algarobiawurzel ist es, in den dürren Strecken, wo der Wuchs ihrer oberirdischen Theile ins zwerghafte ausartet, ein ungemein beträchtliches Wachsthum zu zeigen. Sie verzweigt sich dann sowohl ungemein in die Breite, als auch nach der Tiefe hin, hier geht sie bis 60 Fuss hinab und da, wo sie wurzelt, kann man sicher sein, auch Wasser zu finden. Dies hat sich bewahrheitet beim Brunnengraben längs der Texas-Pacific-Eisenbahn. Der Gerbstoffgehalt der Wurzel überragt den des Holzes und der Rinde, der des inneren Holzes beträgt 6 bis 7 %, der des weissen, äusseren und der Rinde 0,5 %. Die Rinde schmeckt nicht unangenehm bitter, der bittere Geschmack schwindet rasch.

Die meiste Aufmerksamkeit der Forscher hat die Gummi-Ausschwitzung der Algarobia glandulosa auf sich gelenkt. Das Gummi fliesst in sehr reichlicher Menge aus den Rinden der alten Bäume, wenn in diese Risse oder Einschnitte gemacht werden. Junge Bäume liefern einen sehr geringen Ertrag, allerdings hat dann die Droge ein leichteres und netteres Ansehen, so ungefähr die Farbe von arabischem Gummi. Sie entfliesst der Rinde in den Sommermonaten von Mai bis September, und zwar bildet sie Thränen von verschiedener Grösse und Form, die hinsichtlich ihrer Farbe vom strohgelben bis zum dunkelbraunen variiren. Die dunkle Farbe, welche das Gummi als ein werthvolles Handelsobject nicht so recht aufkommen lässt, stammt zweifellos von der Berührung mit der röthlich-braunen Aussenrinde her, die ihren Farbstoff dem noch flüssigen, ausfliessenden Gummi mittheilt. Der leicht adstringirende Geschmack, den wir bei manchen dunkelgefärbten Gummisorten finden, lässt diese Erklärung sehr plausibel erscheinen. Setzt man das Algarobiagummi den Sonnenstrahlen aus, dann bleicht es. Es ist dem Acaciagummi in mancher Hinsicht überlegen, es ist von grösserer Klebkraft und giebt leichter Emulsionen; diesen Eigenschaften steht allerdings, wie bemerkt, seine Farbe entgegen.

Calliandra Houstoni. Valude*) empfiehlt die Anwendung der Rinde von Calliandra Houstoni (Panbotano), einer mexikanischen Leguminose als Febrifugum. Er kochte 70 g der Rinde mit 1 Liter Wasser auf 500 g Kolatur ein und liess diese Flüssigkeitsmenge innerhalb 24 Stunden einnehmen. Für Kinder verwendete er in gleicher Form nur 35 g der Rinde. Das Dekokt soll nach Valude ziemlich gut vertragen werden, dann und wann aber Brechen erregen und Erbrechen im Gefolge haben. Valude fand weder ein Alkaloïd, noch ein Glykosid, wohl aber Fett und Gerbstoff in der Rinde. Nach Dujardin-Beaumetz sind die Angaben von Valude mit Vorsicht aufzunehmen.

*) Repert. de Pharm. 1890, No. 3.

Myricaceae.

Comptonia asplenifolia Ait. Schimmel & Co.*) berichten über *Sweet Forn leaves:* Getrocknete Blätter von Comptonia asplenifolia lieferten 0,08 % eines kräftig gewürzhaft, zimtartig riechenden Oeles, von spécifischem Gewicht 0,926. Das Oel wird in Kältemischungen fest.

Myristicaceae.

Schimmel & Co.**) führen an, dass die im Handel befindlichen sogenannten unechten *Muskatnüsse* — an ihrer länglichen Form erkenntlich — für Destillation von ätherischem Oel ebenso untauglich sind wie die braunen Macisschalen, da beide Materialien Producte liefern, die höheren Ansprüchen durchaus nicht genügen. Dasselbe ist der Fall mit einer kleinen Sorte Muskatnüsse, welche von Brasilien bemustert sind und ein mehr an Sassafras-Oel erinnerndes Aroma besitzen.

Myoporineae.

Als eine Art *natürliches Siegellack* bezeichnet J. H. Maiden***) das *Harz von Myoporum platycarpum R. Br.*, einem kleinen Baum im Innern Australiens, der mit Ausnahme von Queensland in allen dortigen britischen Kolonieen sich findet. Der Baum führt dort die Namen „Sandelholz“, „Dogwood“ und Zuckerbaum, letzteren wegen einer Art Manna, die er ausschwitzt. Das Harz, das die Eingeborenen zum Befestigen der Steinköpfe ihrer Tomahawks an die hölzernen Handgriffe benutzen, kommt oft in grossen Mengen am Stamm vor, ist hart und spröde und bricht glasartig; der Bruch ist anfangs indigoblau, wird aber später braun. Häufig bildet es Thränen, besitzt angenehmen empyreumatischen Geruch und dunkelrothbraune Farbe, ist ohne Geschmack, mit glänzendem schwarzen, an den Rändern röthlich braunem Bruche, und wird in der Hand weich. Petroleum löste daraus 46,8 % rothbraunes geruchfreies Harz; Alkohol nahm von dem Rückstand 28,1—36,4 % eines fast schwarzen Harzes auf; der Rest bestand aus 1,7 % unorganischen Salzen und diversen Unreinigkeiten. Gummi und Tannin waren nicht darin.

Myrtaceae.

Syzygium Jambolanum D.C. Nach Mittheilung von Holfert****) befinden sich Samen dreier verschiedener Pflanzen als *Jambulsamen* im Handel. Durch vergleichende Untersuchungen mit andern Myrtaceensamen und Früchten des Berliner botanischen Gartens fand Holfert, dass die Helbing'sche Droge, wie sie von Helbing auf der

---

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 50.

**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 28.

***) Journ. of Chem. Soc. 324, p. 665 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 126.

****) Vortrag, gehalten in der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, — und Pharm. Ztg. 1890, 35, 630.

Ausstellung des X. internationalen medicinischen Congresses ausgestellt war, allein die Samen von *Syzygium Jambulanum* und somit die echten *Jambulsamen* seien. Alle anderen Handelssorten sind Gemische aus den glockenförmigen Samenhälften einer verwandten *Syzygiumart* und den in unregelmässige Stücke zerbrechenden Samen von *Jambosa vulgaris D. C.*

Ueber *Syzygium Jambolanum D. C.* referirt Neumann-Wender *). Der mässig grosse Baum wird auf den Antillen cultivirt und ist in Indien einheimisch. Er trägt viele saure, essbare Früchte von der Grösse einer Olive. Die Blätter sind kurz gestielt, länglich-eiförmig. Der ausgepresste Saft derselben wird bei Dysenterie gebraucht. In Indien ist die Anwendung der Rinde, der Früchte etc. als Heilmittel gegen verschiedene Krankheiten uralt, zu uns ist die Droge erst vor wenigen Jahren gelangt und als Heilmittel gegen Diabetes mellitus empfohlen worden. Die ziemlich harte, in grossen Stücken vorkommende, bis 1 cm dicke Rinde ist von aussen mit röthlichen und grauen Flechtenresten bedeckt, die sich durch Abschaben leicht entfernen lassen. Von innen ist die Rinde dunkelbraun, längsfaserig. Der Bruch ist faserig, der Geschmack durch den Gehalt an Gerbsäure adstringirend. Auf dem Querschnitt erblickt man zwei verschieden gefärbte, durch zarte Linien getrennte Schichten. Die innere, chokoladenbraune ist mit zahlreichen weissen Flecken und Punkten in nahezu concentrischer Anordnung versehen, welche durch ausserordentlich grosse Steinzellen, begleitet von Kalkoxalatkrystallen, hervorgebracht werden. Die Frucht ist dunkelrothbraun, eiförmig, 1,5 cm lang, 7 mm breit und besitzt eine netzrunzelige Oberfläche. Der von der Fruchtschale eingeschlossene Samen ist oval, hornartig, von brauner oder schwärzlicher Farbe und zart netzrunzeliger Oberfläche. Er zerfällt in zwei glasglockenartige Hälften, welche mit ihrer flachen Seite nur lose aneinander haften und einen kleinen Embryo umschliessen, der aus gut ausgebildeten Cotyledonen und einem aus dem mächtig entwickelten Endosperm herausragenden Würzelchen besteht.

Ueber ein in *Südfrankreich* cultivirtes *Kino und Gummi* berichten Heckel und Schlagdenhauffen **). Die von genannten Forschern untersuchten Producte von Eucalyptus viminalis, Labill. Eucalyptus leucoxylon, F. Müll. sowie Gummi von Acacia dealbata Link stimmen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften vollständig überein mit den australischen Producten.

Ueber *flüssiges Kino* berichtet J. H. Maiden ***). Die Stammpflanze der Droge ist Angophora intermedia D. C., ein schmalblätteriger, schlanker Baum, heimisch von Viktoria bis nach Queensland. Durch Einschneiden oder besser noch durch Ausschneiden der knotigen Auswüchse des Baumes bringt man dessen wässerige Flüssigkeit zum Auslaufen. Dieselbe ist in der Regel klar und farblos wie Wasser, zu gewissen Zeiten aber auch orangebraun

*) Zeitschr. d. algl. Oesterr. Apoth.-Vereins 1890, 298.
**) Journ. de Pharm. et Chemie. 1890. No. 3. p. 97.
***) The Parm. Journ. and Transact. 1890, No. 1046, p. 27.

bis röthlich-braun, von Extractdicke oder gar der Consistenz des Theriaks. Die Droge figurirte bereits 1867 auf der Pariser Ausstellung unter dem Namen „apple tree juice". Die Fischer benutzen dieselbe, um ihre Netze zu gerben. Ein Baum soll davon mehr als 2 Gallonen liefern, diejenigen an der Eangley Bucht sogar 8 bis 10 Gallonen. Grade von letzterem Orte untersuchte Maiden ein Muster von röthlich-brauner Farbe, das in seinem Aeusseren annähernd rohem Leinsamenöl oder dunklem Copaivabalsam glich. Es hatte ein spec. Gewicht von 1,008, roch, dank seinem Gehalt an Essigsäure, etwas sauer, hatte aber dabei noch einen unangenehmen, an Gerberlohe erinnernden Geruch. Es setzte in beträchtlicher Menge eine katechinähnliche, röthliche Masse ab und enthielt 0,772 % Gerbsäure. Ein zweites von Kambewarra erhaltenes Muster war dunkel gefärbt, hatte ein spec. Gewicht von 1,022 und zeigte einen Gerbsäuregehalt von 3,048 %, Aether löste nur 0,15 % des „flüssigen Kino", das ätherische Extract bestand zu $^1/_3$ aus Katechin, der Rest war Harz.

Eucalyptus rostratus Schlech. Russell*) empfiehlt das hieraus gewonnene Gummi als vorzügliches Mittel gegen Seekrankheit (Trochisci Eucalypti gummi à 0,06 zu 3 bis 4 Stück täglich).

Punica Granatum L. W. Stoeder**) berichtet über den *Alkaloïdgehalt der Granatwurzelrinde.* Ausser dem Granatbaume mit rothen Blumen findet man auf Java noch zwei Varietäten mit weissen und mit schwarzen Blumen. Die Javaner, welche die Punica Granatum: Pohou de Lima nennen, unterscheiden diese drei Arten mit den Namen: merah (roth), poetih (weiss) und hitam (schwarz). Füral, die zweite Varietät, welche nur wenig auf Java vorkommt, wird von den Insulanern hoch geschätzt wegen ihrer wurmtreibenden Eigenschaften. Verfasser hat den Alkaloïdgehalt in den drei Arten untersucht nach seiner Methode, welche in die Pharm. Nederl. ed. III aufgenommen ist, und fand: in der Wurzelrinde der Varietät mit weissen Blumen 3,750 % HCl-Alkaloïde, mit schwarzen Blumen 1,710 % HCl-Alkaloïde, mit rothen Blumen 2,430 % HCl-Alkaloïde. (Die Pharm. Nederl. ed. III fordert einen Gehalt von wenigstens 1 %). Der Granatbaum mit weissen Blumen liefert also in der That eine Wurzelrinde mit einem ausserordentlich hohen Alkaloïdgehalt, und ist daher die Vorliebe der Javaner für diese Varietät sehr erklärlich.

E. Aweng***) hat ausführliche Untersuchungen mit *Cortex Granati,* Vorrathswaare und frischer Handelswaare angestellt und constatirt, dass der Alkaloïdgehalt sehr schwankend sei, längere Zeit gelagerte Rinde beim Maceriren kaum Spuren von Alkaloïd abgebe und völlig wirkungslos sei.

Eugenia caryophyllata Thbg. Konsul Pratt berichtet über *die Nelkencultur in Zanzibar*****). Dreiviertel sämmtlicher Nelken

---

*) Brit. Med. Journ. 1890, p. 419.

**) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chem. en Toxicol. 1890, 2, 299.

***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 447.

****) Aus The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1043, 1042.

werden nicht in Zanzibar, sondern auf der Insel Pemba geerntet. Die von Zanzibar werden freilich als eine bessere Qualität erachtet, wenn schon die Culturbedingungen auf Pemba um deswillen günstigere sind, weil hier grössere Niederschlagsmengen statthaben. Dieser günstige Factor aber wird paralysirt durch die Nachlässigkeit, mit der man auf Pemba den Nelkenbau betreibt. Sultan Said ben Said führte 1830 die Cultur ein, die jetzt eine der hauptsächlichsten des Sultanats ist. Im Jahre 1872 wurden $^{9}/_{10}$ sämmtlicher Bäume durch einen Orkan vernichtet, es sind also die meisten der vorhandenen Pflanzungen jüngeren Datums. Die ganze Nelkenpflanze ist aromatisch, die Fülle des Aromas ist in der dunklen, vollen Knospe, der Nelke des Handels, concentrirt. Die Nelkensamen pflanzt man in langen Reihen und begiesst vor und nach dem Aufgehen der Saat; sind dann die jungen Pflanzen 2 Jahre alt, so pflanzt man sie, je 30 Fuss von einander, um. Auch diese Umpflanzungen sind fleissig zu bewässern. Die langsam wachsende Pflanze blüht im fünften oder sechsten Jahre. Bis dahin hat sie die Grösse eines kleinen Birnbaumes erreicht und hat gewöhnlich einen unförmlichen Habitus. Aus den Achseln der grün bis roth gefärbten Blätter entspringen die Büschel der röthlichen Nelkenknospen, die, sobald sie voll werden, geerntet werden. Die Ernte selbst dauert, da die Knospen nicht gleichmässig reifen, volle 6 Monate. Das Geäste der Nelkenbäume ist sehr zerbrechlich, man muss deshalb mit Vorsicht zu Werke gehen. Die frisch geernteten Nelken werden so lange an der Sonne getrocknet, bis sie braun werden, und nach kurzem Aufenthalte im Lagerhause in den Handel gebracht. Ein zehnjähriger Baum liefert einen ungefähren jährlichen Ertrag von 20 Pfund, ein doppelt so alter Baum gegen 100 Pfund. Die 1889er Ernte war eine sehr ergiebige, sie betrug über 13 Millionen Pfund, das Pfund zum Werthe von 10 Cents. Für den Sultan ist die Nelkencultur eine gar nicht unbeträchtliche Einnahme, seitdem er eine Abgabe von 30 % ad valorem auf die geerntete Menge gelegt. Auch die Nelkenstämme werden verwerthet, sie haben den fünften Theil des Werthes als die Nelken selbst und werden im gemahlenen Zustande dem Nelkenpulver beigemischt, wodurch dieses auch billiger ist als die ganze Nelke selbst. In den letzten 15 Jahren haben sich die Araber der Nelkenpflanzung sehr angenommen und auch hübsche Resultate erzielt, zumal sie bis dato mit billigen Sklavenkräften arbeiteten. Die Unterdrückung des Sklavenhandels dürfte auch hierin eine Aenderung schaffen, vor allen Dingen haben die Pflanzer dadurch schon Verlust, dass sie nicht genug Arbeitskräfte besitzen, um die Nelken vor dem Aufblühen alle einheimsen zu können.

Oleaceae.

Chemische Notizen über Manna bringt David Hooper*).

---

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1064, 421.

Sämmtliche Mannasorten unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, ihr Verhalten gegen den polarisirenden Lichtstrahl, ihren Schmelzpunkt und ihre Wirkung auf Fehling's Lösung. Die officinelle Eschenmanna enthält 70 bis 80 % Mannit, 16 bis 20 % Glykose, 10 % Feuchtigkeit. Die in Indien vielfach verwendete Manna von Cotoneaster nummularia Fischer et Meyer ist dort unter dem Namen Shirkhist bekannt. Sie enthält ca. 8,3 % Glykose, 4,1 % Rohrzucker und gegen 50 % Chirkhestit, $C_6H_{14}O_6$, der höchst wahrscheinlich zur Mannitgruppe gehört. Er schmilzt bei 112°, lenkt das polarisirte Licht kaum ab und löst sich in Wasser bereits in der Hälfte seines Gewichts. In gewisser Hinsicht zeigt er sich dem bei etwas unter 100° schmelzenden Sorbit verwandt. Eine Art Shirkhist gewinnen die Indier durch Erhitzen der Wurzeln eines Baumes, den sie Katra nennen. Diese Manna, Harlálu, besteht aus weisslichen Massen von gestreiftem, krystallinischem Bruche, süsslichem Geschmacke und dem Geruche gewöhnlicher Manna. Sie löst sich beinahe klar in 12 Theilen kaltem Wasser, lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und enthält 5,84 % Glykose. In kalter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure, beginnt bei 130° zu schmelzen und verändert sich bei 140° in braune Kügelchen. Die mit kochendem Wasser gebildete Lösung scheidet beim Erkalten harte, weisse Krystalle aus, die Fehling's Lösung nicht reduciren, das polarisirte Licht nicht ablenken, nicht unter 160° schmelzen, während die Mutterlauge vergährungsfähig ist und Fehling's Lösung reducirt. In den drei eben erwähnten Mannaarten sind die Zuckerarten der Mannitgruppe die wesentlichen. Mannit aus der Esche und der aus der Harlálumanna schmelzen gegen 160°, der Chirkhestit bei 112°. Letzterer ist in Wasser löslicher als der gewöhnliche Mannit und dieser wieder löslicher als der Harlálumannit. Andere Mannasorten enthalten als wesentlichen Bestandtheil zur Saccharosegruppe gehörige Zuckerarten von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Die Manna der Wüste „Taranjabin" wird in Kurdistan, Persien und Afghanistan von Alhagi Maurorum D. C. und Alhagi Camelorum erhalten. Sie enthält neben Rohrzucker und rechtsdrehender Glykose die bereits schon von Berthelot in der Pinus Larix nachgewiesene Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese rechtsdrehende Zuckerart verwandelt sich mit Säure in Glykose; Salpetersäure verwandelt sie in Schleimsäure und Oxalsäure. Sie krystallisirt in monoklinen Prismen und schmilzt bei 140° C., von anderer Seite wurde allerdings die aus turkistanischer Manna dargestellte Melezitose bei 147 bis 148° schmelzend befunden. Die Melezitose hat ein spec. Gewicht von 1,54 bis 1,75, löst sich in Wasser im Verhältniss 1:3 und wird durch verdünnte Säure in krystallinische Dextrose verwandelt. Von den Zweigen und Blättern einer in Persien heimischen Weidenart stammt die von Raby Bidenguébine genannte Mannaart, sie enthält 12 % glykoseartigen Zucker und grosse Mengen einer in undurchsichtigen, harten, milchzucker-

ähnlichen Krystallen krystallisirenden Zuckerart, die bei 150° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, sich in 5,5 Theilen Wasser von 15° löst und Bidenguebinose genannt wird. Sie ist eine Saccharose. An den obersten Zweigen der Eucalyptusbäume bildet sich am Grunde der Blattstiele eine zunächst flüssige, aber dann schnell trocknende Manna von der Grösse der Erbse, undurchsichtig weisser Farbe, die der Wind zur Erde niederschüttelt. An der Sonne getrocknet, wird sie hart und bröcklig, löst sich im Verhältniss 1:6 in Wasser von 20°, enthält 2,81 % Glykose, ist rechtsdrehend und bildet, mit Salpetersäure erhitzt, Schleimsäure. Sie schmilzt bei 122°, bei langsamer Abdampfung ihrer Lösung erhält man Nadeln von Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$. Die aus Baumwollsamenkuchen ausgezogene Raffinose ist nach Berthelot identisch mit der Mannamelitose des Eucalyptus, wie denn die Melitose im Pflanzenreich sehr verbreitet scheint. Die fabrikmässige Darstellung der Melitose aus Pressrückständen der Baumwollsamen ist, wie man hört, in Aussicht genommen, der so gewonnene Zucker ist 15 mal süsser denn Rohrzucker und 20 mal süsser als Rübenzucker. — Eucalyptus viminalis Labill. liefert keine Manna, schwitzt aber an seinen oberen Zweigen wie an den unteren Theilen der Stammrinde kinoartige Massen aus. Die Fichten und Cedern des Himalayas waren im Jahre 1890 von einer dichten, weissen, zuckerartigen Ausschwitzung bedeckt. Diese undurchsichtige, im nicht getrockneten Zustande klebende, geruchlose, süsse Manna löst sich bereits in etwas mehr als ihrem Eigengewichte Wasser, diese Lösung giebt mit Bleiacetat einen schwachen Niederschlag, zur Trockne verdampft bildet sie erst bei nachheriger Wasseraufnahme Krystalle. Sie enthält 13,5 % Glykose, schmilzt bei 90° und wird bei 120° wasserfrei. Mit Salpetersäure wandelt sie sich nicht in Schleimsäure, wohl aber in Oxalsäure um. Ihr chemisches Verhalten beweist eine gewisse Verwandtschaft zur Lärchenmanna. Pinit ist der in dem Safte von Pinus Lambertiana Dougl. durch Berthelot entdeckte, süsse, in Wasser sehr lösliche, auch in verdünntem Alkohol lösliche, nicht gährungsfähige Zucker, der Fehling's Lösung selbst nach der Behandlung mit Schwefelsäure nicht zu reduciren vermag. Er ist rechtsdrehend $\alpha D = 58,6°$, schmilzt bei 150°, während der Zucker von Pinus excelsa $= + 45,7°$ ist. Zuckerhaltige Ausflüsse zeigen auch zu gewissen Zeiten einzelne Pflanzenspecies unter den gemässigten Klimaten, so die Birke und der Zuckerahorn. Gewisse Palmen schwitzen zur Zeit ihrer Blüthe zuckerhaltige, bald trocknende Säfte aus, ferner Musa superba einen süssen, durchsichtigen, gallertartigen Zucker. Er scheint nicht krystallisationsfähig, verliert beim Trocknen 56,2 % Feuchtigkeit, besteht aus 82,3 % vergährungsfähigem Zucker, 7,3 % anderen löslichen Körpern, 5,2 % Cellulose, 5,2 % Wasser etc. und verhält sich gegen den polarisirten Lichtstrahl indifferent. Oft werden auch Aeste und Zweige gewisser Pflanzen infolge von Insektenthätigkeit von zuckerartigen Ausschwitzungen bedeckt. Die vom Verfasser

auf Rhododendronblättern erhaltene Zuckerart war rechtsdrehend und enthielt 30,5 % Glykose. Die persische Trehala Manna und die australische Lerp Manna sind ebenfalls auf thierische Thätigkeit zurückzuführen.

Verfasser giebt zum Schlusse nachstehende Tabelle:

Manna.	Löslichkeit in Wasser.	Rotation $[\alpha]$D	Schmelzpunkt.	Glykosegehalt.	Wesentliche Zuckerart.
Esche, Fraxinus species . . .	1 : 5	+ 44,8°	136°	17,8	Mannit
Eucalyptus . .	1 : 6	+ 93,7°	122°	2,8	Melitose
Cotoneaster . .	1 : 1/8	rechtsdrehend	112°	8,3	Chirkhestit
Weide	1 : 5 1/2	rechtsdrehend	150°	12,0	Bidenguebinose
Harlalu . . .	1 : 12	+ 22,8°	140°	5,8	—
Pinus excelsa .	1 : 1 1/4	+ 45,7°	90°	13,5	Saccharose
Pinus Larix . .	1 : 8	rechtsdrehend	140°	—	Melezitose
Alhagi	1 : 8	rechtsdrehend	140°	—	Melezitose
Eiche	—	rechtsdrehend	—	—	Dextroglykose
Tamarix . . .	—	rechtsdrehend	—	—	Dextrin
Musa	—	indifferent	—	82,3	Glykose

Aus der Rinde von *Fraxinus americana* destillirten Schimmel & Co.*) 0,03 % eines charakteristisch fruchtartig riechenden Oeles — *Ash Bark,* welches schon bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz ist.

Orchidaceae.

Ueber die Schleimzellen der Salepknollen von C. Hartwich**). Verfasser bespricht zunächst in dieser Arbeit die verschiedenen Ergebnisse, zu denen die über die Schleimzellen wiederholt angestellten wissenschaftlichen Untersuchungen geführt haben. Nach Frank soll nämlich in den jüngeren Zellen der Knollen neben dem grossen Zellkern bald ein Krystallbündelchen sichtbar werden, um das sich ein klarer Schleimtropfen abscheidet, der allmälig Protoplasma und Zellkern verdrängt, so dass schliesslich die ganze Zelle mit Schleim erfüllt ist. Das anfangs wachsende Krystallbündelchen löst sich bei den im Innern der Knollen gelegenen Zellen auf, während die der Peripherie des Knollens näher gelegenen Zellen die Krystallbündel bis zum nächsten Frühjahr behalten sollen. Ausser dieser Arbeit berücksichtigt C. Hartwich bei seinen Untersuchungen besonders noch die Arbeit von Arthur Meyer, welcher in einem etwas älteren Stadium der Knollen die Wand der Zelle von einem dicken, feinkörnigen Plasmabelag eingenommen fand. Von diesem Belag sollen Plasmafäden nach der Mitte laufen und somit eine centrale Plasmamasse bilden, der Schleim soll vom peripheren Belag abgeschieden werden und dann die Maschen des Plasmanetzes erfüllen.

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 49.
**) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 563.

Die Beobachtungen, welche Hartwich an jüngeren wie älteren Knollen machte, bestätigten im grossen und ganzen genau die Angaben von Frank, während andererseits nichts gefunden werden konnte, was sich mit den Ergebnissen von Meyer genau gedeckt hätte. Die einzelnen bezüglich der Entstehung der Schleimzellen angestellten Untersuchungen ergaben in der Hauptsache nachfolgendes: Schnitte von den äussersten Enden eines 5—6 mm langen, in zwei kurze Spitzen sich theilenden Knollens von Orchis latifolia zeigten von trübem Protoplasma erfüllte Zellen mit grossem Zellkern, deutlichem Nucleolus und in zahlreichen Fällen ein Krystallbündelchen (Fig. 1). Schleim konnte in diesen Schnitten noch nicht nachgewiesen werden, wohl aber in demjenigen Theile des Knollens, wo die beiden erwähnten Spitzchen sich theilen. Das jüngste Stadium, in dem Verf. eine Andeutung von Schleim finden konnte, ist in Fig. 2 dargestellt. Zahlreich anzutreffen sind Bilder wie Fig. 3. Aus Fig. 4 und 5 ist ersichtlich, dass der Schleim sich nicht gleichmässig durch die ganze Zelle ver breitet, insofern er Protoplasmastränge einschliesst. Fig. 5 ist überdies noch dadurch bemerkenswerth, dass hier der Zellkern mit in den Schleim eingeschlossen ist und mit dem peripheren Plasma nur durch einen Strang verbunden ist. Die Protoplasmastränge, welche nur in verhältnismässig jungen Zellen angetroffen werden, laufen durchaus nicht immer auf das centrale Raphidenbündel zu (Fig. 6). Schnitte von der Spitze eines 5 mm grossen Knollens zeigten einen schwachen peripheren Plasmabeschlag, innerhalb desselben einen Schleimmantel, der dann das reichliche centrale Plasma einschliesst (Fig. 7a). Zellen, die ein grobes Netz von Plasmafäden vom Zellkern nach dem peripheren Plasmabelag besitzen, konnten gleichfalls in den Schnitten durch die Spitze des eben erwähnten Knollens nachgewiesen werden, hingegen wurde die zwischen diesen Fäden sich befindende Flüssigkeit nicht als Schleim, sondern nur als wässriger Zellsaft erkannt. (Fig. 7.b.c.).

Was nun die Beschaffenheit der ausgewachsenen Schleimzellen anbetrifft, so fand Verf. ein peripherisches Plasmanetz, welches er als den Rest des von dem Schleimtropfen allmälig verdrängten Protoplasmas ansieht. Der Schleim erschien durchaus homogen, eine körnig erscheinende Höhle, welche Meyer in der Mitte der Zellen beobachtet haben will, konnte in keinem Falle gefunden werden, dagegen häufig im Centrum der Zelle feine, stärker lichtbrechende Körnchen (Fig. 9). Weder durch Jodtinctur, noch durch Congoroth, noch durch wässerige Eosinlösung konnten Plasmastränge sowie die centrale Höhlung erkannt werden. Fig. 11 zeigt die Schleimzellen nicht von frischen Knollen, sondern von Alkoholmaterial. Von Protoplasmaansammlung sowie der kleinen Höhle, welche nach Meyer das Centrum der Zelle einnehmen soll, konnte sich auch hierbei der Verf. nicht überzeugen. In den vom Centrum gegen die Peripherie der Zelle divergirenden Strahlen, welche Meyer als Plasmafäden beschreibt, vermuthet Harwich nur eine durch den Alkohol hervorgerufene Contractionserscheinung.

Die mit Jod und Schwefelsäure erfolgende Färbung des Schleimes, welche Frank als blau, Meyer hingegen als zuweilen gelb angiebt, wurde von Hartwich gleichfalls als gelb beobachtet und veranlasst ihn, den Schleim der Salepknollen als einen echten Schleim anzusehen. Schliesslich erwähnt der Verf. noch einige Farbreactionen, welche er durch Einwirkung von Eosin, Congoroth, Hanstein's Anilingemisch und Rosolsäure auf den Schleim erhalten, sowie den Umstand, dass Zellen, in denen das Raphidenbündelchen scheinbar verschwunden ist, mit Hilfe des Polarisationsmikroskops noch einen einzelnen Krystall erkennen lassen. (Fig. 10).

*Ueber Production und Ausbeute der Vanille in Mexico.**) Herr Juan Medal, wohnhaft in Patzcuaro, der Hauptstadt des gleichnamigen Districts in Michoacan, hat in den Berichten der wissenschaftlichen Gesellschaft „Antonio Alzate" eine Abhandlung über die Vanillecultur jener Gegenden veröffentlicht. Aus dieser Arbeit ist zu ersehen, dass der Staat Michoacan in früheren Jahrhunderten, bereits zur Zeit der Azteken, eines der wichtigsten Productionsgebiete der Vanille in Mexico war, dass jedoch diese Vanillecultur infolge der Trägheit der Eingeborenen, des totalen Mangels an Consum in Michoacan selbst, der geringen Sorgfallt, die bei Einsammlung der Früchte verwandt wird, sowie insbesondere infolge der Degeneration, welche die Pflanze im Laufe der Zeit erfahren, eine wesentliche Einbusse erlitten hat, so dass die aus jenen Gebieten stammende Waare auf dem europäischen Markte ihren alten Ruf verloren hat und sogar zu den schlechten Sorten gezählt wird. Zur Hebung der Cultur in Michoacan schlägt der Verf. die Bildung einer Commission von Grundbesitzern vor, welche an der Hand aller auf die Cultur dieser Pflanze bezüglichen Daten nicht blos durch Anpflanzung an klimatisch günstig gelegenen Orten wirken solle, sondern auch vor allem die degenerirte Pflanze durch Setzlinge aus den Staaten Veracruz und Oaxaca zu verbessern sich bemühen solle.

Hires**) giebt Bemerkungen über die *Gewinnung der Vanille in Mexico,* woraus hervorgeht, dass das feine Aroma der Vanille wesentlich von der richtigen und sorgfältigen Behandlung abhängt. Die Ernte beginnt Ende November oder Anfang December, wo die Schoten fast reif sind; die Behandlung der letzteren ist aber erst im folgenden Frühjahr beendet. Die Vanille trägt schon im Frühsommer ihre ausserordentlich schönen und wohlriechenden, an Tuberosen erinnernden Blumen. Die frische Frucht hat 2—3 Zoll Umfang und hat mit den eingetrockneten Schoten des Handels kaum eine Aehnlichkeit. Die Processe, denen sie unterworfen werden, sind Trocknen in der Sonne bei Tage und Schwitzenlassen in mit Tüchern bedeckten Kesseln während der Nacht. Es exsudirt dabei ein Oel, welches sorgfältig gesammelt wird und mit dem man beim Verpacken jede einzelne Schote bestreicht.

*) Apoth. Zeit. 1890, V, 70.
**) Amer. Journ. Pharm. 1890, 307 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 510.

Paeoniaceae.

Aus einer japanischen Droge, *Botan-Wurzel* von Paeonia Moutan Sims stellten Schimmel & Co.*) das *Paeonol*, eine in grossen Nadeln crystallisirende Substanz von angenehm aromatischem Geruch durch Destillation dar, ätherisches Oel wurde dagegen nicht erhalten.

Das *Paeonol*, dessen Constitution Nagai in Tokio ermittelte, wurde von Will in der Botan-Wurzel zuerst aufgefunden.

Palmae.

Analyse von Dattelproducten von L. Grimbert.**) Eine Dattelart — gharz genannt — ist bei der Reife so sehr mit Saft angefüllt, dass man das Uebermass desselben, um einer Gährung vorzubeugen, entfernen muss. Zu diesem Zwecke häuft man die Datteln auf Hürden, welche aus Palmblättern angefertigt sind, und setzt sie so der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus. Durch den eigenen Druck wird das Ausfliessen eines Honigs und eines Sirups veranlasst, welche in Behältern gesammelt werden und in Algier als Mittel bei Brustaffectionen sehr beliebt sind.

Der natürliche Dattelsirup, welchen Grimbert untersuchte, stellt eine braune, in Wasser völlig lösliche, durch Alkohol fällbare Flüssigkeit von 0,864 spec. Gewicht vor, aus welcher Alkohol Pektinstoffe ausfällt.

Grimbert fand in 100 Theilen des Sirups:

Glykose	29,72	51,85
Lävulose	22,13	
Pektinstoffe	2,85	
Asche	1,38.	

Der Dattelhonig, welcher gewöhnlichem Honig aus der Bretagne in Geruch und Geschmack gleicht, enthält in 100 Theilen:

Glykose	39,34	71,80
Lävulose	32,46	
Pektinstoffe	3,35	
Asche	1,55	

Grimbert untersuchte auch eine aus Dattelhonig auskrystallisirte Zuckerart und fand, dass derselbe bestand aus:

Glykose	83,4
Lävulose	11,05
Asche	0,75.

Saccharose konnte in keinem der Dattelproducte nachgewiesen werden.

L. van Itallie***) hat versucht, in den *Kokosnüssen* das active bandwurmabtreibende Princip aufzufinden, er fand aber weder in der sogenannten Milch noch in dem Epikarp ein Alkaloïd

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 50.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 5. sér., t. XX, No. 11.
***) Nederl. Tydschr. v. Pharm. Chem. en Tox. 1890, 2, 302.

oder ein Glykosid. Die Milch enthält kein Eiweiss, wohl aber Zucker, namentlich Saccharose und Dextrose.

Nach Chenery*) wird die süsse Art der *Maniocpflanze* hauptsächlich in Afrika, die bittere in britisch Guiana cultivirt. Die hier gebräuchliche Tapioca ist fast reines Stärkemehl. Die Bomba der Afrikaner sind Kuchen aus dem gesalzenen Mehle in Palmöl gebacken. Fuba wird das rein weisse, aus den eingeweichten und getrockneten Wurzeln gewonnene Maniocmehl in Angola genannt, wo man dasselbe mit Salzwasser zu einem Breie, Funje, anrührt und diesen so lange kocht, bis er ziemlich fest geworden und, in Stücke geschnitten, aus der Hand gegessen werden kann. Am Congo heisst ein 4:6 bis 10 Zoll grosses Maniocbrod Omanga.

Papaveraceae.

Papaver somniferum. Powell**) fand ein Opium mit 3 % Blei beschwert, welches sich in Form kleiner Metallkörner dicht unter der Blätterhülle vorfand.

Nach Berichten von Gehe & Co.***) producirt China, das Hauptverbrauchsland der Welt, an *Opium* jährlich 13612500 kg. Zwar verbietet das chinesische Gesetz den Opiumbau, jedoch wird derselbe in allen Provinzen, vor Allem in Szechuen ganz öffentlich betrieben, und kein Regierungsbeamter besitzt hinreichende Macht, den Anbau zu verhindern. Ostindien führt durchschnittlich 6000000 kg Opium aus, wovon etwa die eine Hälfte in den Regierungsculturen zu Patna und Benares, die andere, das Malwa-Opium, in den von Britischem Gebiete umschlossenen unabhängigen Staaten von Privatunternehmern hergestellt wird. Der Export der Türkei lässt sich auf 400000 kg annehmen und der von Persien auf ca. 200000 kg. Durchschnittlich werden auf der ganzen Erde ca. 6600000 kg Opium ausgeführt. Diesen Ausfuhren stehen nun die folgenden Einfuhren gegenüber:

Vor Allem nach China:	aus	Ostindien	ca.	5000000	kg
	„	der Türkei und Persien	„	300000	„
Dann:	nach	England	„	275000	„
	„	Amerika	„	250000	„
und laut, auf vereinzelten Notizen beruhenden Schätzungen:	„	Niederl.Ostindien	„	170000	„
	„	Siam	„	50000	„
	„	Cochinchina	„	50000	„
	„	den Philippinen	„	25000	„
	„	Australien und Polynesien	„	25000	„

*) Amer. Journ. Pharm. 1890, 359; Manihot utilissima gehört zu den Euphorbiaceae.

**) Pharm. Journ. 1890, 759.

***) Handelsber. v. Gehe & Co. April 1890, 33.

Daraus ergiebt sich, dass der Gesammt-Import 6145000 kg, die eigene, in China zur Selbst-Consumption kommende Production aber mehr als das Doppelte der Welt überhaupt beträgt, und rechnet man zu dieser eignen Production die oben angeführte Einfuhr hinzu, so ergiebt sich, dass China jährlich 19000000 kg Opium verbraucht.

Geschichte des Opiums in China. Nach Edkins-Peking*) soll das Opium zuerst im 8. Jahrhundert durch die Araber nach China gebracht worden sein. Als medicinische Droge wird es im 10. Jahrhundert bereits erwähnt, während die Bereitung des einheimischen Opiums erst im 15. Jahrhundert beginnt. Nachdem es im 17. Jahrhundert als Rauchmittel eingeführt, folgte eine ungeahnte Verbreitung dieses Productes. 1729 wurde der Opiumhandel untersagt. Das Verbot blieb erfolglos, es kam bezüglich der Opiumeinfuhr zu Conflikten mit der englisch-ostindischen Verwaltung und endlich zu dem Opiumkriege, der durch den Vertrag von Nanking 1842 beendet wurde, die Opiumfrage selbst jedoch nicht zum Abschluss bringend.

Nach Berichten von Gehe & Co.**) soll die Britisch-Ostafrikanische Compagnie eine Anzahl erfahrener Opiumbauer aus Persien nach ihrem Gebiete gezogen haben, um dort grössere Versuche mit Opiumculturen zu machen.

Ueber einen umfangreichen *Schmuggelhandel von Opium* wird aus Chicago berichtet. Hierzu werden Citronen ihres Fruchtfleisches beraubt, mit Opium gefüllt und dann wieder verkittet***).

E. Dieterich****) fand in den folgenden *3 Opiumsorten die angegebenen Mengen Morphin:*

1. Persia, in vierkantigen Stangen, 1884 in Baku gekauft, 10,50 % Morphin.
2. Persia, in Brotform, mit rosa Papier belegt und der gedruckten Aufschrift: Ispahan. Persia 1884, 4,62 % Morphin.
3. Bulgaria, aus dem District Warna, Bezirk Szavedi, Dorf Araplod. 1885 vom Gouvernement nach Moskau gesandt 10,51 % Morphin.

Eine neue Methode *zur Bestimmung des Morphins im Opium* wird von G. Loof†) mitgetheilt. Das Morphin wird nach dieser Methode in grosser Reinheit abgeschieden, jedoch ist die Menge des abgeschiedenen Morphins ca. 1 % niedriger als nach der Methode von Dieterich. Die Arbeitszeit ist eine bei weitem kürzere als bei den anderen bekannten Methoden und liefert das Verfahren ganz constante Zahlen. Zur Bestimmung des Morphins verfährt man wie folgt:

5 g fein gepulvertes Opium werden mit Wasser gut ange-

*) Pharm. Rec. 1890, 208, d. Apoth. Zeit. 1890, V, 189.
**) Handelsber. v. Gehe & Co., April 1890, 33.
***) Apoth. Zeit. 1890, V, 289.
****) Helfenb. Annal. 1889, 100.
†) Apoth. Zeit. 1890, V, 271.

rieben und zu 78,0 aufgefüllt. Nach häufigem Umschütteln werden nach 1—2 Stunden 60,8 (entsprechend 4,0 Opium) abfiltrirt. Hierzu fügt man 0,2 Oxalsäure und befördert die Lösung durch öfteres Umschwenken. Nach Verlauf einer halben Stunde fügt man 5,2 Liq. Kalii carbonici 1 + 2 hinzu, schwenkt gut um ohne überflüssiges Schütteln, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter von 12 cm Durchmesser in ein vorher tarirtes Erlenmeier'sches Kölbchen von 30,0 Inhalt 16,5 ab, die 1,0 Opium entsprechen, fügt 5,0 alkoholfreien Aether hinzu und schüttelt 10 Minuten lang kräftig. Nach dem Verdunsten des Aethers wäscht man das Morphin auf einem Filter mit äthergesättigtem Wasser gut aus und trocknet bei 40—50 °, hierauf wägt man bis zum constanten Gewicht. Diese angeführte Methode lässt sich auch mit kleinen Abänderungen für die Bestimmung von Morphin in Opiumtinctur und Extract verwenden.

Papaver Rhoeas: Entgegen den Angaben von E. Dieterich (vergl. Jahresb. 1887. S. 130.) konnte O. Hesse*) Morphin in den Mohnblumenblättern nicht nachweisen. Aus 300 g frischer Mohnblumenblätter wurden nur wenige mg eines Basengemisches isolirt, die Spuren von Rhoeadin enthielten, ob daneben noch Rhoeagenin oder ein anderes neues Alkaloïd enthalten war, konnte wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Papilionaceae.

Nach Valude**) besitzt die in Mexico einheimische *Panbotanorinde* vorzügliche Wirkung bei *Malariafieber* und lässt sich in alkoholischer Tinctur oder in wässerigen Auszügen mit Erfolg benutzen. Bis jetzt liegen allerdings nur 8 geheilte Fälle von 3 tägigem Fieber vor, und die chemische Analyse, welche weder Alkaloïde nach Glykoside in der Rinde nachwies, macht etwas skeptisch gegen die Empfehlung.

Gehe & Co.***) berichten über die *chinesischen Bohnen,* die Samen von *Dolichos Soja.* Dieselben kommen in 2 Varietäten, den gelben und den hellgrünen Bohnen vor, aus welchen durch Auspressen das als Speise- und Brennöl dienende *Bohnenöl* gewonnen wird, während die rückständigen *Bohnenkuchen* als hervorragendes Düng- und Mastmittel einen grossen Handelsartikel bilden. Durch einen complicirten Process wird aus den Bohnen der *Bohnenkäse* dargestellt, der als Volksspeise von grosser Bedeutung ist. Schliesslich wird noch durch einen Gährungsprocess aus den Bohnen die bei uns bekannte Soja gewonnen.

Ueber die chemischen Bestandtheile und das giftige Princip der Rinde von Robinia Pseudacacia L. berichten B. Power und J. Cambier*). Ausser Fett, Zucker, etwas Tannin, Farbstoff-

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 5.
**) Durch Pharm. Zeit. 1890, 35, 335.
***) Handelsber. v. Gehe & Co., April 1890, 21.
****) Amer. Pharm. Rundschau 1890, 8, 29.

und Gummi fanden sie Cholin in derselben vor. Der Versuch, das letztere durch Gährung in Neurin überzuführen, führte nicht zum Ziele. Durch Destillation mit Aetzkalk erhielten die Autoren eine flüchtige Base, welche sie als Trimethylamin ansprechen; dasselbe soll durch Spaltung des Cholins entstanden sein. [Die bei der Analyse des Platindoppelsalzes gefundenen Daten stimmen zwar auf die der Berechnung zu Grunde gelegte Formel $N(CH_3)_3HClPtCl_4$, letztere enthält indessen einen Irrthum, indem das Trimethylaminplatinchlorid die Zusammensetzung $[N(CH_3)_3 . HCl]_2PtCl_4$ besitzt. Der gefundene Platingehalt ist selbst für Ammoniumplatinchlorid zu hoch]. Ferner wiesen die Verfasser das Vorhandensein zweier Eiweissstoffe in der Rinde nach, eines indifferenten Globulins und einer Albumose, welche als der Träger der physiologischen Wirkung der Acacienrinde erkannt wurde, da kleine Dosen derselben den oft erwähnten Vergiftungserscheinungen entsprechende Symptome hervorriefen. Die Albumose wurde durch Ausfällen eines kalt bereiteten wässerigen Auszuges der Rinde mittels absoluten Alkohols gewonnen, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mittels Alkohol gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Trocken bildet dieselbe lichtgelbbraune Schuppen, deren Gewicht 1,66 % der angewendeten Rinde ausmachte. Sie ist geschmacklos, in Wasser löslich, wird durch Erhitzen koagulirt und büsst dabei ihre toxischen Eigenschaften völlig ein. In der wässerigen, mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung bewirkt Ferrocyankalium eine weisse, flockige Fällung. Mit Millon'schem Reagens erhitzt, entsteht ein purpurrother Niederschlag. Fügt man zu der Lösung der Albumose in Eisessig ein wenig concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine schöne violette Färbung. Die Albumose liefert ferner die Biuretreaction und wird durch Kaliumwismuthjodid sowie durch Gerbsäure gefällt.

Vergleichende Prüfung von Krameria triandra R. et P. und Krameria argentea Martius hat R. G. Dunwody *) ausgeführt. Die Untersuchung bezieht sich zunächst auf den Gerbstoffgehalt der beiden genannten Pflanzen. Von je 10 g beider Drogen wurden 250 cc Infusum bereitet und von jedem ein gewisser Theil durch eine Gelatine- und Alaunlösung gefällt, das Präcipitat zwischen 100 bis 110 ° C. getrocknet und alsdann gewogen. Die Krameria triandria ergab 8,4 %, die argentea 7,2 % Gerbstoffgehalt. Gegen die üblichen Lösungsmittel der Pflanzenbestandtheile verhielten sich die Pflanzen wie folgt:

Es ergaben von

	Krameria triandra		Krameria argentea	
Petroleumäther	0,40 %		0,240 %	
Aether	3,62 „		4,01 „	
davon in H_2O löslicher Bestandtheil		0,53 %		3,986 %
in Alkohol löslicher Bestandtheil		3,09 „		0,024 „

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 4, p. 166.

	Krameria triandra		Krameria argentea	
Absoluter Alkohol	23,016 %		12,64 %	
davon in H_2O löslicher Bestandtheil		5,531 „		3,04 „
darin unlöslicher Bestandtheil . .		17,485 „		9,60 „
Destillirtes Wasser	1,728 „		1,938 „	
darunter Gerbstoff		1,360 „		1,570 „
„ Extractivstoffe		0,368 „		0,368 „
Alkalisches Extract	6,81 „		8,92 „	
darunter Pectin		1,320 „		1,500 „
„ Extractivstoffe		5,49 „		7,42 „
Saures Extract	1,891 „		0,828 „	
darunter Pararabin		0,160 „		0,810 „
„ Extractivstoffe		1,731 „		0,018 „
Kochendes Wasser	3,196 „		1,800 „	
darunter Stärke		0,559 „		0,520 „
„ Extractivstoffe		2,637 „		1,280 „

Der Gesammtgehalt war bei

	Krameria triandra	Krameria argentea
an Feuchtigkeit . . .	11,256 %	11,947 %
„ Asche	2,445 „	2,785 „
„ Cellulose und Lignin	44,345 „	53,118 „
„ Verlust	1,293 „	1,774 „
	100,00 %	100,00 %

Das durch Petroleumäther ausgezogene Fett ist von krystallinischer Structur und schmilzt nach seiner Behandlung mit absolutem Alkohol bei 40° C. Wurde das alkoholische Extract mit Wasser behandelt, hierauf mit Aether geschüttelt, dann die ätherische Lösung getrennt, im Vacuum verdampft, der trockene Rückstand wieder mit Wasser behandelt und mit Aether aufs neue ausgeschüttelt, so erhielt man die Gallusgerbsäure sowie das Tannin in reiner Form. Beide geben nachfolgende Reactionen:

	A. Gallotannin	B. Tannin der Krameria triandra	C. Tannin der Krameria argentea
Eisensesquichlorid	tiefblauer Niederschlag	olivengrüner Niederschlag	olivengrüner Niederschlag
Ferrosulfat	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction
Ferriacetat	bläulich schwarzer Niederschlag	bläulich grüner Niederschlag	olivenfarbener Niederschlag
Bleiacetat	fleischfarbener Niederschlag	fleischfarbener Niederschlag	fleischfarbener Niederschlag
Ammoniumhydrat und Jodtinctur	rothe Färbung	rothe Färbung	rothe Färbung
Ammoniumhydrat und Ferricyankali	rothe Färbung	rothe Färbung	rothe Färbung

Fehlings Lösung wurde von allen dreien reducirt. Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, dass die auf dem Markte befindliche Krameria argentea einen etwas geringeren Tanningehalt besitzt, als die officinelle Droge.

Zur Prüfung des Traganths. L. Reuter *) fand, dass sämmtliche von ihm untersuchten Proben von Traganthschleim (1 : 50) mit Natronlauge nicht, wie das Arzneibuch angiebt, sofort, sondern erst nach gelindem Erwärmen gelb gefärbt werden, dass dagegen gewisse Traganthpulversorten, wenn direct mit Natronlauge behandelt, rascher gelb werden. Da die Traganthsorten mit einem Stich ins Gelbliche in der Kälte durch Natronlauge rascher gelb gefärbt werden als die theuersten weissen Handelssorten, so glaubte Verfasser, dass die schnellere Gelbfärbung durch Lauge durch einen in dem gelben Traganth enthaltenen und im weissen Traganth fehlenden Stoff bedingt sei. Versuche, die zum Beweise dieser Vermuthung angestellt wurden, belehrten den Verf. von der Unrichtigkeit seiner Annahme, da die durch Extraction mit 91 %igem Alkohol von dem gelben Stoff befreiten Proben nach wie vor mit Natronlauge die Gelbfärbung zeigten.

Der erwähnte alkoholische Auszug hinterliess nach dem Abdunsten des Alkohols einen gelb gefärbten Rückstand, der an Chloroform einen Fettkörper abgab. Der vom Fettkörper befreite Rückstand gab beim Extrahiren mit absol. Alkohol an diesen einen Bitterstoff ab, während der nunmehr bleibende Antheil Fehlingsche Lösung stark reducirte, so dass sehr wahrscheinlich hier eine Zuckerart vorliegt.

Histologische Studien über einige Arten der Gattung Coronilla von Schlagdenhauffen und Reeb **). Ausser Coronilla emerus L. und varia L., welche in der Umgebung von Nancy vorkommen, haben Verfasser noch eine Reihe anderer Arten in den Kreis ihrer Beobachtungen gezogen. Die Loupenansicht des Querschnittes der Wurzel giebt keine Unterschiede der einzelnen Arten. Die mehr oder weniger dicke Rinde umgiebt die Endodermis, welche wiederum einen centralen Cylinder umschliesst, der von aussen mit dem Pericambium beginnt und im Innern abwechselnd Gefässe und Markstrahlen erblicken lässt. Eine ziemlich dicke secundäre Rinde findet man bei C. montana und varia. Sie wird hier von grossen parenchymatischen Zellen gebildet, welche mit englumigen, etwas verholzten Fasern untermischt sind. Das secundäre Holz besteht, wenn es von zahlreichen Gefässen begleitet wird, zur Hälfte aus Holzfasern, zur anderen Hälfte aus Zellen mit wenig verdickten und verholzten Wänden: C. varia; wird es dagegen nur von wenigen Gefässen durchzogen, so besteht es nur aus Holzfasern: C. scorpioïdes. Die Markstrahlen sind parenchymatisch und umfassen 1 bis 3 Zellreihen: C. varia, oder sie sind sehr eng mit dicken verholzten Wänden, nur aus einer Zellreihe bestehend: C. scorpioïdes.

---

*) Apoth. Zeit. 1890, V. 644.

**) Journ. d. Pharm. v. Elsass.-Lothr. 1890, No. 3.

Durch eine grosse Dicke der äusseren Zellwand sind die Epidermiszellen des Stammes von C. juncea ausgezeichnet. Bei C. juncea, pentaphylla und glauca beginnt die Rinde mit einer Schicht parenchymatischer Zellen, bei C. varia sind bereits primäre Gefässe vorhanden, während bei C. emerus noch zwei oder drei äussere Schichten übrig geblieben sind. Die Rindenzellen bei C. juncea sind stark verlängert und enthalten meist einen Oxalatkrystall. Das Pericambium von C. emerus, glauca, varia und pentaphylla besteht aus Gefässbündeln und mehreren Schichten von Zellen mit stark verdickten und verholzten Wänden. Unter den Gefässbündeln findet sich eine einzige Schicht parenchymatischer Zellen. Bei C. juncea und montana besteht das Pericambium gegenüber den Gefässbündeln aus mehreren Schichten sklerosirter Zellen, während die Bündel nur von einer parenchymatischen Zellreihe umschlossen werden. Bei einigen Arten, besonders bei C. glauca, finden sich parenchymatische Markstrahlen, während sie bei C. juncea und montana sklerosirt sind. In der Umgebung des Markes erblickt man tanninführende Zellen, welche, in Längsreihen angeordnet, dem hervorspringenden Theil der Holzbündel gegen über gelagert sind (C. emerus), oder sich seitlich von diesen (C. pentaphylla), oder zwischen denselben befinden (C. varia, C. glauca).

Die Blätter aller Coronillaarten sind glatt, nur bei C. emerus finden sich an der unteren Epidermis einzellige, an der Basis eingeschnürte, an der Spitze erweiterte Haare. Die Wände der Epidermiszellen sind hier wellig gebogen, während sie bei C. glauca fast gradlinig sind.

Bei der anatomischen Untersuchung der Frucht gelangten die Verfasser zu folgenden Resultaten. Die Fruchtschale besitzt zunächst von aussen nach innen fortschreitend eine Schicht grosser Epidermiszellen, und unter diesen eine Parenchymschicht, aus 5 bis 6 Zellreihen gebildet. In diesem Gewebe befinden sich drei Gefässbündel, welche den Nerven des Carpellblattes entsprechen. Das Pericambium, welches den Bündeln nach aussen vorgelagert ist, ist immer sklerosirt. Die Parenchymschicht wird von einer Zellreihe begrenzt, deren Zellen fast alle einen Kalkoxalatkrystall enthalten. Diese Krystallschicht ist unterbrochen gegenüber dem mittleren und seitlichen Gefässbündel bei C. scorpioïdes, C. varia, minima und vaginalis, und nur bei den seitlichen bei C. emerus. Auch die Untersuchung der Samen ist von den Verfassern sehr sorgfältig durchgeführt, bietet indessen keine charakteristischen Merkmale, durch welche die einzelnen Arten unterschieden werden könnten. Die von den Verfassern beigegebenen, mit grossem Fleiss gezeichneten Abbildungen sind zweckmässig ausgewählt und erleichtern das Verständniss des Gesagten in hervorragender Weise.

Nach P. Charles*) enthalten alle *Süssholzwurzeln* reichliche, allerdings wechselnde Mengen Stärkemehl, das um so reich-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 208, durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 232.

licher in die Abkochungen und von da in die Extracte übergeht, je stärker die Zerkleinerung der Wurzel ist, je länger das Kochen dauert und je kräftiger das Auspressen geschieht. Neben diesem normalen Stärkemehl der Süssholzextracte des Handels finden sich in den Wurzeln auch reichlich albuminoïde Massen, die das kalte Wasser sehr gut auflöst, die aber beim Erhitzen sich coaguliren und das Amylum in Suspension mit sich nehmen. Diese Albuminoïde finden sich in unlöslichem Zustande im Lakritzensaft des Handels; ihre Menge wechselt, je nachdem die zerkleinerten Wurzeln vorher mit kaltem Wasser ausgezogen wurden oder nicht, je nachdem die Abkochung mehrfach wiederholt wurde oder nicht und je nachdem das Pressen mit einiger Gewalt oder ohne solche geschah. Zieht man eine Portion Wurzeln mehrfach aus und theilt nach intimerer Mischung aller Abkochungen diese in zwei gleiche Theile, die man nebeneinander der Abdampfung unterwirft, so findet man, dass die erhaltenen Extracte nach ihrer Consistenz und dem erhaltenen Grade der Trockenheit wechselnde Mengen in kaltem Wasser unlöslicher Materie enthalten.

Diese Ungleichheit scheint darin zu liegen, dass unter dem Einflusse zu stark fortgesetzten Eindampfens Eiweissstoffe und Amylum, die vorher in kaltem Wasser löslich waren, dieser ihrer Löslichkeit beraubt werden. Das von der Industrie adoptirte System der successiven Abkochungen muss daher nothwendig zu ganz verschiedenen Verhältnissen der in Wasser unlöslichen Substanzen des Succus Liquiritiae führen. In Folge davon ist auch die Analyse nicht so einfach und namentlich bedarf es grosser Vorsicht in den Schlussfolgerungen.

Betrügerische Zusätze von Amylum darf man nur annehmen, wenn Stärkekörnchen aufgefunden werden, die man nicht mit dem Stärkemehl des Süssholzes verwechseln kann. Für pharmaceutische Zwecke dürfte im Allgemeinen die Bestimmung des Gehaltes an Glycyrrhizin genügen, da aber ein grosser Theil der Handelswaare zu industriellen Zwecken dient, bei denen es auf die löslichen Extractivstoffe ebenso viel ankommt wie auf den Süssholzzucker, so ist es nicht unmöglich, dass die Bestimmung des Glycyrrhizins über den Werth, welchen ein bestimmter Succus Liquir. für industrielle Zwecke hat, eine irrige Auskunft giebt.

Ueber Glycyrrhiza lepidota Nutall berichtet Madison L. Mc. Cullough *). Die Pflanze findet sich in Minnesota bis Jowa, Missouri, Colorado und Neu-Mexico, westwärts von Newada und Nordcalifornien, nordwärts bis Washington, durch das ganze Gebiet der Hudsonsbai hindurch. Ihr Stengel ist krautartig, die jüngeren Zweige sind purpurn-grünlich und etwas flaumig; das ungleich gefiederte Blatt hat 17 schieflanzettförmige, spitze Fiederblättchen; die weisslichen Blüthen sind in gestielten Büscheln angeordnet, die schmalen, stachlichen Hülsen enthalten 2 bis 6 Samen. Das ältere, dunkelbraune Rhizom gleicht ganz dem des officinellen

*) Amer. Journ. of. Pharm. 1890, V. 62, p. 388.

Süssholzes, das jüngere ist mattgelbbraun und etwas schuppig; der Bruch kurz, der Geschmack süss mit etwas bitterem Nachgeschmack; die ziemlich dicke Rinde ist auf dem Querschnitte hellbraun und mit zahlreichen Bastfasern durchsetzt, das durch den Verlauf der Markstrahlen keilförmig angeordnete Holz ist gelb, während das Mark selbst durch einen Ring dunkel gefärbter Zellen umgrenzt ist. Das Rhizom der Glycyrrhiza lepidota liefert ein helleres Pulver als das officinelle, die Glycyrrhizinausbeute betrug 8,53 % Ammoniakglycyrrhizin und 6,39 % Rohglycyrrhizin; der Glycyrrhizingehalt der Glycyrrhiza glabra ist = 9,2 % Ammoniakglycyrrhizin und 6,39 % Rohglycyrrhizin. Wäscht man das Glycyrrhizin beider Pflanzen mit verdünntem Alkohol, so verliert das der Glycyrrhiza lepidota 50 %, das der Glycyrrhiza glabra 43 % seines Gewichts. Jenes, das ebenso wie die Rohdroge, einen bitteren Nachgeschmack hat, büsst auch etwas von seiner Süsse und seiner Farbe bei diesem Verfahren ein.

Phytolaccaceae.

Ueber Saft und Farbstoff der Phytolacca von Lacour Eymard*). Autor erinnert daran, dass man sich in Spanien und Portugal zum Auffärben von Weinen und Liqueuren mit Vorliebe der Phytolacca und Fructus Sambuci bedient, und theilt mit, dass man in den genannten Ländern selten grössere Weingüter findet, in welchen nicht auch der Cultur des Sambucus und der Phytolacca ein kleiner Landstrich gewidmet ist.

2 kg der Früchte von Phytolacca lieferten Autor beim Auspressen 1,25 kg einer viskosen, dunkelrothen Flüssigkeit von astringirendem Geschmacke.

Durch Säuren wird die Farbe des Saftes feuriger und intensiver; durch Alkalien geht sie in grün über; auf Säurezusatz tritt jedoch nicht wieder die vorherige Farbe auf, was auf eine Zersetzung des Farbstoffes durch die Alkalien schliessen lässt. Ammoniumoxalat sowie Baryumchlorid beeinflussen den Farbstoff nicht; Aluminiumsulfat ruft, ohne den Farbstoff zu verändern, nur eine Trübung des Saftes hervor. Saures Kaliumtartrat führt den rothen Farbstoff in einen karmoisinfarbenen über, welcher auf Zusatz von Silbernitrat violett wird. Durch basisch essigsaures Blei wird der Farbstoff ziegelroth unter starker Trübung der Flüssigkeit. Mit Metalloxyden erhielt Autor Lackverbindungen des Farbstoffes, welche kastanienbraun bis zart rosa waren. Die Früchte sowie der Saft gelten als drastisches Abführmittel; Autor fand indessen, dass 60 g des Saftes nur einmaligen Stuhl hervorriefen, während 80 g als gutes Catharticum wirkten.

Versuche, den Farbstoff auf Leinwand, Seide und Baumwolle zu fixiren, gelangen sehr gut, indem die im eingedickten Safte nach Zusatz von saurem Kaliumtartrat gefärbten Fäden eine

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5. Sér., tome XXI, No 5.

schöne rothe Farbe annahmen, welche sowohl dem Einflusse wiederholter Behandlung mit Wasser wie dem des Lichtes widerstand.

Die Asche des Saftes ist reich an Kaliumsulfat und enthält nur Spuren von Natriumverbindungen.

Piperaceae.

Aus *Piper longum L.* destillirten Schimmel & Co.*) ca. 1 % eines dicklichen, hellgrünen Oeles von Ingber ähnlichem Geruch. Es ist milde von Geschmack wie Pfefferöl und siedet zwischen 250—300°. Sein specifisches Gewicht ist 0,861 bei 15°.

Piper nigrum L. Andouard**) hat unter 25 Proben Pfeffer nur 2 nicht verfälscht gefunden, alle übrigen enthielten 30—78 % fremde Stoffe. Unter diesen tritt hier zum ersten Male die *Galgantwurzel als Zusatz von Pfefferpulver auf,* welcher natürlich den Zweck hat, das Aroma der mit indifferenten Stoffen versetzten Waare zu heben. In ähnlicher Weise werden ja auch Nelken oder Piment zugefügt. In den Proben, welche Galgant enthielten, fand sich dieser einmal mit Olivenkernen und Nelken, ein anderes Mal zusammen mit Nussschalen und einem krautigen Zusatze, der nicht definirt werden konnte. Zusatz von Galgant erkennt man leicht an den länglichen, pfefferkorn- oder flaschenförmigen Stärkekörnchen mit undeutlichem, punkt- oder linienförmigem, selten sternförmigem Nabel und einer bald schmalen, bald sehr grossen ausgesprochenen Vertiefung auf der einen Fläche.

Piper methysticum Forster. C. Pomeranz***) stellte aus der Wurzel das schon von Cuzent und Gobley gewonnene Methysticin dar durch Ausziehen der gemahlenen Wurzel mit siedendem 80 %igen Weingeist, Concentration des Auszuges durch Abdestilliren eines Theils des Weingeistes, worauf, an kühlem Orte beiseite gestellt, das Auskrystallisiren des Methysticins erfolgte, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurde. Es bildet blendend weisse, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose prismatische Nadeln, die bei 137° schmelzen. Das Methysticin ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser, Aether und Petroleumäther nur wenig, am leichtesten in siedendem Alkohol löslich. Es hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_5$ und wurde bei der näheren Untersuchung als der Methylester der Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5$ erkannt. Beim Erhitzen mit Kalilauge am Rückflusskühler wird es in diese Säure und Methylalkohol gespalten. Beim Ansäuern mit Essigsäure wurde die Methysticinsäure ausgeschieden und konnte durch Umkrystallisation mit Thierkohle aus Alkohol in gelblich gefärbten, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Sie ist in Alkohol, heissem Wasser etc. schwer, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich.

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 48.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 585 d. Pharm.-Ztg. 1890, 35, 510
***) Monatsh. f. Chemie 1889, 10, 783.

Beiträge zur Pharmakognosie der Kawa-Kawa-Wurzel bringt A. M. Semenow*). In der Einleitung dieser, im chemischen Laboratorium von W. K. Ferrein in Moskau ausgeführten Arbeit hebt der Verfasser zunächst die pharmakodynamischen Eigenschaften der Wurzel hervor. Dieselbe ist in kleinen Dosen ein vortreffliches Stimulans und Tonicum und wirkt auch local anästhesirend. Von den Bewohnern der Inseln des Stillen Oceans wird ein wässeriger Auszug der frisch gegrabenen Wurzel unter eigenthümlichem Ceremoniell in einer 4 bis 6 Liter fassenden Schale (Tanoa) zubereitet und aus Kokosnussschalen getrunken. Die Wurzel Kawa auch Jangona (Awa = betäubend) wird von den Insulanern gegen eine ganze Reihe von Krankheiten angewendet. Sie stammt von Piper methysticum Forster und bildet in frischem Zustande graugrüne, faustgrosse, sehr saftige Stücke, von welchen sich eine Menge grösserer Wurzeläste abzweigt. Die trockene Droge besteht aus Stücken von verschiedener Grösse und Form, von denen die Wurzeläste abgebrochen sind. Sie sind dunkelbraun mit welliger Furchung. Das Innere ist von gelblichweisser Farbe mit einzelnen hell- und dunkelbraunen Partien. Der Geruch ist schwach, der Geschmack bitterlich kratzend; beim Kauen wird verstärkte Speichelabsonderung beobachtet. Auf dem mehligen Querschnitt erblickt man zahlreiche Spalten, welche durch Zerstörung des amylumreichen Parenchyms entstehen und der Wurzel ein siebartiges Aussehen verleihen.

Die histologische Untersuchung ergab im Hypoderm zahlreiche isolirte grössere Zellen mit grünlich-gelbem Harz erfüllt, dessen Massen in Form glänzender Flecken erschienen. In dem darauf folgenden collenchymatischen Gewebe befinden sich grössere Massen von Harzzellen und Steinzellen. Die Gefässbündel bilden in ihrer Gesammtheit abgestumpfte Kegel, welche sich gleichförmig um das Mark erstrecken. Die Zellen der sehr breiten Markstrahlen führen einen feinkörnigen, braunen Inhalt, stellenweis auch Harzmassen.

Das Mark ist reich an Harz, enthält aber auch, wie die Markstrahlen und das Libriform, Amylum in grosser Menge. Im Marke finden sich, wie bei allen Piperaceen, zerstreute selbstständige Gefässbündel. In der Region der Gewebe, welche den secundären Zuwachs bilden, in unmittelbarer Nähe der Holzstrahlen, fand der Verfasser isolirte Gefässbündel mit geschlossenem, concentrischem Typus, deren Xylem aus tracheïdähnlichen Elementen und deren Phloëm aus äusserst zarten, dünnwandigen Cambiformzellen besteht. — Wurzeläste zeigten nach den Untersuchungen des Verfassers diese beiden Arten von Gefässbündeln nicht, charakteristisch für dieselben sind Gruppen von Holzelementen, die symmetrisch zwischen jedem Paar von Holzstrahlen liegen und in ihrer Gesammtheit eigenthümliche, rosettenförmige Figuren bilden. Sie sind in der Weise gebaut, dass im Centrum der Figur

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29. 289.

sich 5 bis 6 eng zusammengedrängte, kleine, dickwandige, runde Zellen befinden, von denen nach allen Seiten lange rhomboïde Zellen ebenfalls mit verdickten Wandungen auslaufen. Manchmal liegen im Centrum ein oder zwei weitlumige Gefässe. — Die Ansichten des Verfassers über Libriform und Tracheïden bedürfen nach dem heutigen Stande der Frage einer näheren Untersuchung. — Als Bestandtheile der Kawa-Kawa-Wurzel werden zwei Harze angesehen, die man als α- und β-Harz bezeichnet und von welchen das erstere vorwiegend narkotische Eigenschaften zeigt. Ausser den beiden Harzen enthält die Wurzel noch zwei indifferente krystallinische Stoffe — das Kawahin und Jangonin.

Nach Holfert*) enthält die *Kawawurzel α-* und β-Harz (Kava-Kava, Merck), *Methysticin und Kawahin*, welches als der Methylenäther des Protocatechualdehyds betrachtet wird, und das von Lavialle isolirte Alkaloïd, Kawaiin.

Henry H. Rusby**) lenkt die Aufmerksamkeit neuerdings auf *Yerba Mansa, Houttuynia Californica (Nutt.) B. und H.****) Dieselbe soll ein ganz ausgezeichnetes Stomachicum sein und gilt in ihrem Vaterlande auch als blutreinigendes, antisyphilitisches, antiblenorrhagisches und antirheumatisches Mittel, das auch zur Heilung von Wunden und Geschwüren dienlich sein soll. In Südamerika und Mexiko giebt man die Pflanze innerlich in der Form ihres Fluidextractes. Leider ist sie jedoch in chemischer Hinsicht noch nicht näher untersucht worden. Zuerst wurde sie von Nutall (Ann. Tayl. Nat. Hist. Soc. I, 136) als Anemia Californica beschrieben, später nannte man sie Anemopsis und als endgültigen Namen führt sie wegen ihrer Verwandtschaft zu der früher bekannt gewordenen Houttuynia cordata den Namen Houttuynia Californica.

Die zierliche Pflanze ähnelt ihren Verwandten aus der Familie der Piperaceen nur wenig und wächst auf den Inseln Santa Barbara, San Diego, Californien, auch hat man sie in Arizona und New-Mexiko gefunden. Auf trockenem Boden zeigt sie gedrungeneren Wuchs und kleinere, dickere Blätter und erinnert in ihrem Habitus sehr an Plantago. Sie pflanzt sich nicht nur durch Samen, sondern auch durch reichliche, üppige lange Ausläufer fort. Ihre perennirenden, kriechenden, röthlichen Wurzeln sind lang und kräftig und verzweigen sich nicht direct an ihrer Anheftungsstelle. Sie besitzen einen aromatischen, kalmusähnlichen, brennenden Geschmack und ihre Textur ist weich, ja nahezu schwammig. Die das Wurzelende büschelförmig umgebenden Blätter sind oblong oval, an der Basis herzförmig, an der Unterfläche sammtartig, graublau, 3 bis 5 Zoll lang und $1^1/_2$ bis 2 Zoll breit. Der Blattstiel ist an seiner Basis verbreitert. Aus den Blattachseln entspringen entweder Ausläufer oder ein einblüthiger Blüthenschaft, letzterer trägt in seiner Mitte ein einziges, stengelumfassendes,

*) Pharm. Centralhalle 30, 685—87.
**) Drugg. Bull. 1890, Vol. IV, No. 1, 10.
***) Gehört nach Engler und Prantl zu der Familie der Saururaceae.

rundlich-herzförmiges Blatt. Der Blüthenstand ist ein cylindrischer Kegel, dessen Involucrum aus 5 bis 8, in der Regel 6, aussen weisslichen, innen röthlich-braunen, rundlich ovalen Petala besteht. Der Blüthenstand gleicht sehr dem der Anemone; jede einzelne Blüthe ist von einer kleinen, runden, gefärbten Braktee umgeben und enthält 6 bis 8 verkürzte Staubgefässe mit 3 bis 4 Griffeln; die klappenlose Samenkapsel umschliesst ca. 6 rundliche, beinahe cylindrische, punktirte, etwas rauhe Samen mit mehlartigem Perisperm. In ihrem Vaterlande wählt die Houttuynia Californica oder, wie sie bei den Mexikanern heisst, die Yerba Mansa, die Flussniederungen vorzugsweise als Standort.

Polygalaceae.

Maisch*) hat das stark nach Wintergrünöl riechende Kraut von *Polygala Baldwinii,* einer in Florida wachsenden und als Diureticum geschätzten Species, auf den Gehalt an ätherischem Oel untersucht und denselben in gut erhaltener trockener Waare auf 0,08 % bestimmt. Die Studie giebt eine Ergänzung der neueren Untersuchungen über das ätherische Oel der Senega, in welchem Langbeck (1882) Methylsalicylsäure auffand. Reuter bestimmte (1887) den Gehalt der Senega der Südstaaten auf 0,28, den der Senega der Nordstaaten auf 0,25—0,33 %, während er in der falschen Senega nur Spuren, in der Wurzel der japanischen P. tenuifolia kaum eine Spur antraf. Das Kraut von Polygala Baldwinii ist, da sich Maisch des Reuter'schen Verfahrens bediente, somit ebenfalls schwächer als dasjenige der Senegawurzel.

Eine neue *Verfälschung der Senegawurzel,* welche in Brüssel vorgekommen ist, beschreibt Feuilloux**). Die Substitution betrifft das Rhizom einer monokotyledonischen Pflanze; die Epidermiszellen haben mit denen der Sarsaparilla Aehnlichkeit. Der Bast bildet Bündel, die in den das Mark einschliessenden Holzkern eindringen. In den Zellen des Rindenparenchyms und des Marks finden sich nadelförmige Krystalle. Das Rhizom bildet zahlreiche Bündel, die bald der Quere, bald der Länge nach durchschnitten sind; die Endodermis besteht aus einer Schicht dickwandiger Zellen. Die Aushöhlungen des marklosen Holzcylinders, die Oeltropfen in Rinden- und Bastparenchym und das Fehlen von secretorischen Kanälen und Krystallen sind so charakteristische Merkmale der echten Senega, dass die Verfälschung leicht zu erkennen ist. Bekanntlich sind schon früher monokotyledonische Rhizome der Senega substituirt, in Amerika das von Cypripedium parviflorum, in Frankreich dasjenige von Ruscus aculeatus.

Aus den Früchten von *Zanthoxylum piperitum* ***) stellten Schimmel & Co.*) ein gelblich gefärbtes ätherisches Oel von eigenthümlich angenehmem, an Citronen erinnerndem Geruch dar,

*) Amer. Journ. Pharm. 1890, 483 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 807.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXII, p. 13 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 605.

***) Zantoxyleae.

der durch Citral bedingt sein soll. Das Destillat, sog. Japanisches Pfeffer-Oel zeigte ein specifisches Gewicht von 0,973 und siedete zwischen 160 und 230°.

Das ätherische Oel wurde bereits 1857 von Stenhouse**) dargestellt und untersucht. Es wurde festgestellt ein Terpen vom Siedepunkt 162°, — „Xanthoxylen" — und ein krystallinischer Körper $C_{10}H_6O_4$, dem S. den Namen Xanthoxyllin gab.

Pomaceae

Eine *Analyse des Saftes von Eriobotrya japonica Lindley* hat Lacour Eymard***) ausgeführt. Der gegen Ende des Monats Mai gesammelte Saft stellt eine farblose, leicht opalisirende Flüssigkeit vor ohne charakteristischen Geruch, schwach sauer, vom spec. Gewichte 1,006. Autor fand folgende Bestandtheile in demselben: freie Kohlensäure, gummiartige Materie, Eiweiss, salzsaures Ammoniak, salzsaures, schwefelsaures, phosphorsaures, apfelsaures Calcium, salpetersaures Kalium, milchsaures Kalium

Quercaceae.

Ueber das Suberin und die Zellen des Korkes von F. A. Flückiger****). Nach einer kurzen Einleitung über die wichtige Rolle, welche der Kork als Schutz der Pflanzentheile und als Ersatz derjenigen Gewebetheile, die bei der Borkenbildung durch ihn ausser Thätigkeit gesetzt werden, spielt, giebt der Verfasser einen Ueberblick über die Versuche, welche seit der Entdeckung der Korksäure durch Brugnatelli in Pavia 1787 angestellt worden sind, um die chemische Natur des Korkes zu erforschen. Er erwähnt hierbei die Arbeit von Kügler, welcher in der Korksubstanz neben dem Suberin eine ansehnliche Menge Fett erhielt, das offenbar an der Eigenartigkeit des Korkes wesentlichen Antheil nimmt. Genannter Forscher fand neben der Stearinsäure im Korke die Phellonsäure, die in ihren Eigenschaften nichts mit den Fettsäuren gemein hat. Einen Schritt weiter geht Gilson, der, bezugnehmend auf die botanischen Arbeiten Höhnel's das Suberin als den Theil des Korkgewebes erklärt, der in neutralen Flüssigkeiten unlöslich, durch concentrirte Schwefelsäure sowie Kupferoxydammoniak nicht aufgenommen wird, wohl aber durch alkoholisches Aetzkali eine Auflösung erfährt und mit Salpetersäure Korksäure liefert. Durch Behandeln mit Natriumcarbonat entfernt Gilson die die Farbe des Korkes bedingenden Huminsubstanzen und bringt hierauf durch ¾stündige Einwirkung einer 3%igen alkoholischen Kalilösung das Suberin sowie das noch nicht genügend erforschte Cerin in Lösung. Die bei Siedehitze

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 49.
**) Annal. d. Chemie 104, 236.
***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5. Sér. XXI, No. 4.
****) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 690.

filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Abkühlen einen Niederschlag und eine Flüssigkeit *F*. Beim Auskochen dieses so erhaltenen Rückstandes mit Wasser gehen Kalisalze in Lösung, während die zurückbleibende Masse sich nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist als Kaliumsalz der von Kügler entdeckten Phellonsäure erweist. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit *F* nunmehr mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, ergiebt einen halbflüssigen Niederschlag, während in dem vom Niederschlag abgehenden Filtrate Glycerin sich befindet. Der halbflüssige Niederschlag wird jetzt in Aether gelöst, die Salzsäure durch Wasser entfernt und nach dem Verdunsten des Aethers der resultirende Niederschlag in Alkohol gelöst und mit gepulvertem Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction gekocht, schliesslich noch mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid vollständig gefällt. Der auf diese Weise entstandene Niederschlag ist nach Gilson das Salz der Phloïonsäure. Die von diesem Salze abgegossene Flüssigkeit wird nun mit heissem Wasser verdünnt, vom Alkohol befreit und mit Salzsäure versetzt. Die hierdurch in Freiheit gesetzte Säure wurde in Aether übergeführt, die Salzsäure durch Wasser beseitigt, der Aether entfernt durch Zusatz von Chloroform und allmälig leichtflüssiges Petroleum zugegeben. Nach längerem Stehen klärt sich die Mischung, die abgehobene gelbliche Schicht hinterlässt nunmehr nach dem Abdunsten des Aethers und Chloroforms die Suberinsäure.

Die oben angeführte Phellonsäure schmolz bei 95—96° und ergab die Formel $C_{22}H_{43}O_3$, wogegen Kügler $C_{22}H_{42}O_3$ annimmt. Die Säure lässt sich aus siedendem Chloroform umkrystallisiren und bildet nach 10stündigem Erhitzen auf 180° oder Erhitzen mit conc. Salzsäure im eingeschlossenen Rohr auf 105° ein in Chloroform lösliches, hingegen in Alkohol unlösliches Anhydrid vom Schmelzpunkt 102°, welches der Formel $2(C_{22}H_{43}O_3) - H_2O = C_{44}H_{84}O_5$ entspricht.

Andauerndes Erwärmen auf 180° liefert einen kaum noch in siedendem Chloroform löslichen gallertartigen Körper von 77,27 % C, 12,40 % H und 10,33 % O. Das Kalisalz der Phellonsäure wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in siedendem Weingeist und Versetzen mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd. Beim langsamen Erkalten der im verschlossenen Gefäss befindlichen Flüssigkeit scheidet sich das Phellonat krystallinisch ab. Es enthält 9,71 % K und ist in Wasser selbst in der Wärme unlöslich.

Die Phloïonsäure wird als eine in kaltem Wasser unlösliche, aus kochendem Wasser sich in Nadeln abscheidende Säure beschrieben, die leicht in Alkohol, schwer dagegen in Chloroform und Aether sich löst und bei 62—63° schmilzt. Der reinen, unzersetzten Säure kommt nach Ansicht Gilson's die Formel $C_{22}H_{44}O_8$ zu, sie verliert jedoch beim Stehen über Schwefelsäure oder Trocknen bei 110° Wasser und entspricht alsdann der Formel $C_{22}H_{40}O_7$. Das Baryumsalz ergab den für $(C_{11}H_{20}O_4)_2Ba$ berechneten Baryumgehalt.

Die Suberinsäure bildet eine in gelinder Wärme mit Aether, Alkohol und Chloroform, nicht aber mit Petroläther mischbare Flüssigkeit, welcher die Formel $C_{17}H_{30}O_3$ zukommt. Beim Erhitzen wird sie fest, vermuthlich infolge von Polymerisation, spaltet jedoch im Gegensatz zu den oben genannten Säuren kein Wasser ab. Das Kaliumsalz führt zu der Formel $C_{17}H_{29}O_3K$, das Baryumsalz zu $(C_{17}H_{29}O_3)_2Ba$.

Das in der Flüssigkeit *F* vorkommende Glycerin gab mit saurem Kaliumsulfat Acroleïngeruch. Eine merkwürdige Reaction giebt die Phellonsäure mit Jodzink, nämlich eine schön rothviolette Farbe. Höhnel liess sich durch diese Reaction, die der Jodzinkreaction der Cellulose ähnelt, zu dem Schlusse verleiten, dass die zwei benachbarten Zellen gemeinsame Wand, die Mittellamelle, aus verholzter Cellulose bestehe, was nach den Beobachtungen von Van Wisselingh sich als unrichtig herausstellte. Dass die genannte Reaction von der Phellonsäure und nicht von der in der Mittellamelle vermutheten Cellulose herrühre, zeigte Gilson, indem er einen für mikroskopische Untersuchungen angefertigten Schnitt nach der Behandlung mit Aetzlauge mit Alkohol auskochte, was ein Ausbleiben der Reaction zur Folge hatte. Ein gleiches Verhalten zeigte der mit 40 %iger wässeriger Kalilauge erwärmte Korkschnitt, bei dem die in demselben enthaltene Phellonsäure als Kalisalz in Lösung ging. Die hier angeführten Beobachtungen haben nur Bezug auf den Kork der Korkeiche Quercus Suber, die von Gilson mit dem Kork von Ulmus campestris angestellten analogen Versuche erwiesen sich in der Hauptsache als übereinstimmend mit den obigen. Es wurde sowohl Phellonsäure als auch Suberinsäure nachgewiesen, während allerdings Phloïonsäure und Glycerin hierbei nicht zugegen waren.

Gilson *) ist es gelungen, aus dem Kork von Quercus Suber ausser der bereits von Kügler dargestellten Phellonsäure zwei neue Säuren zu isoliren, die er als Suberinsäure und Phloïonsäure bezeichnet. Zur Darstellung wird der möglichst zerkleinerte Kork mit 3 %iger alkoholischer Lösung von Kalihydrat längere Zeit gekocht, wodurch die Kalisalze der drei Säuren extrahirt werden. Beim Erkalten der Lösung entsteht eine Fällung von phellonsaurem Kali, während die Kalisalze der Suberin- und Phloïonsäure in Lösung bleiben. Aus der so erhaltenen Fällung wird nach vorausgegangener Reinigung mit kochender Kochsalzlösung und Aether die Phellonsäure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und durch Umkrystallisiren aus Chloroform weiter gereinigt. Die nach dem Erkalten des ursprünglichen alkoholischen Extractes abfiltrirte Lösung wird nach der Verjagung des Alkohols in Wasser gelöst, die in dieser Lösung durch Salzsäure bewirkte Fällung in Alkohol gelöst und nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat mit Magnesiumchlorid versetzt. Es entsteht

*) La Cellule, recueil de cystologie et d'histologie générale T. VI, 63 d. Botan. Centralbl. 1890, 45, 111.

nach einiger Zeit eine Fällung von Phloïonsäure, während die Suberinsäure in Lösung bleibt. Letztere kann aus dieser Lösung durch Salzsäure freigemacht und in Chloroform und Petroläther gelöst werden. — Die Phellonsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und kochendem Chloroform. Ihre Zusammensetzung ist nach Verfasser $C_{22}H_{43}O_3$ (nach Kügler $C_{20}H_{42}O_3$), auf welche erstere Formel auch die Analysen des dargestellten Anhydrids ($C_{22}H_{43}O_3 - H_2O$) sowie die des Kalium-, Baryum- und Silbersalzes stimmen. Nach den Beobachtungen des Verfassers färbt sich die Phellonsäure nach vorheriger Benetzung mit alkoholischer Jodlösung bei Zusatz von Schwefelsäure rosaviolett, eine Färbung, die nach einiger Zeit auch von Chlorzinkjod hervorgerufen wird. Besser noch gelingt die Reaction mit dem Kalisalz der Phellonsäure, welches durch Chlorzinkjod erst rosaviolett, dann kupferroth gefärbt wird, doch verschwindet diese Färbung bei Zusatz von Wasser. — Die Suberinsäure ist ebenfalls unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{30}O_3$; ebenso auch das dargestellte Kalium- und Baryumsalz. — Die Phloïonsäure erweist sich in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem, ferner löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und Chloroform. Die Zusammensetzung der Säure scheint der Formel $C_{11}H_{21}O_4$ zu entsprechen. — Sowohl das Anhydrid der Phellonsäure als auch die Suberinsäure werden bei Einwirkung hoher Temperatur in eine Modification verwandelt, welche in neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist. — Aus den im Eichenkork enthaltenen Säuren hat Verfasser annähernd 8 % unreine Phellonsäure, 36 % unreine Suberinsäure und sehr geringe Quantitäten Phloïonsäure erhalten. In dem Kork von Ulmus campestris var. suberosa wurden dagegen gefunden 2 % unreine Phellonsäure und 6,5 % Suberinsäure, Phloïonsäure war gar nicht vorhanden. Nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers enthält, wie schon von van Wisseling angenommen wurde, die sogenannte Suberinlamelle der Korkmembranen entweder überhaupt keine oder nur sehr geringe Mengen von Cellulose. Die von Höhnel als Beweis für den Cellulosegehalt derselben angesehene rothviolette Färbung nach der Behandlung mit Kalilauge in Chlorzinkjod beruht nach den Untersuchungen des Verfassers auf der Anwesenheit von phellonsaurem Kali und unterbleibt, wenn diese Verbindung nach der Behandlung der betreffenden Schnitte mit wässeriger Kalilauge durch kochenden Alkohol aus demselben extrahirt ist. Auch wird bei den mit Kalilauge behandelten Schnitten sowie bei den Krystallen von phellonsaurem Kali die durch Chlorzinkjod bewirkte Färbung durch Wasser bald zum Verschwinden gebracht. — Die nach vorheriger Behandlung mit Chromsäure bei Zusatz von Chlorzinkjod eintretende Färbung ist wahrscheinlich so zu erklären, dass durch diese Säure die Phellonsäure frei gemacht wird, welche sich, wie erwähnt, ebenfalls mit Chlorzinkjod rothviolett färbt. —

Das Unterbleiben der Violettfärbung bei der mit Kalilauge behandelten Suberinlamelle durch Chlorzinkjod auch dann, wenn dieselbe vor dem Zusatz des Chlorzinkjods mit Kupferoxydammoniak behandelt wird, erklärt Verfasser dadurch, dass durch den Zusatz des Schweizer'schen Reagens das phellonsaure Kali in das Kupfersalz übergeführt wird, welches mit Chlorzinkjod eine gelbbraune Farbe giebt. — Durch fortgesetzte Behandlung mit kochender 3 %iger alkoholischer Lösung von Kalihydrat, wodurch nachweislich die Cellulosemembranen nicht angegriffen werden, lässt sich die ganze Suberinlamelle zum Verschwinden bringen. — Gegen die von verschiedenen Autoren ausgesprochene Ansicht, dass die Suberinlamelle mit echten Fetten inkrustirt sei, spricht nach Verfasser hauptsächlich der Umstand, dass das Suberin in allen Lösungsmitteln der Fette unlöslich ist und auch beim Erhitzen auf 290° noch nicht schmilzt. Die Kügler'sche Ansicht, dass das Suberin deshalb so schwer löslich sein soll, weil die Suberinmolekeln zwischen die Cellulosemolekeln eingeschlossen seien, ist nicht mehr zutreffend, nachdem nachgewiesen, dass die Suberinlamelle höchstens nur Spuren von Cellulose enthält. Nach Verfasser besteht sehr wahrscheinlich die Suberinlamelle aus einem Gemisch von zusammengesetzten Aethern oder Condensations- oder Polymerisationsproducten der verschiedenen Säuren. In derselben finden sich vielleicht ähnliche Verbindungen, wie sie bei der Einwirkung höherer Temperaturen aus der Phellon- und Suberinsäure entstehen.

Quercus tinctoria Bartr. Ueber Flavin berichtet V. H. Soxhlet*). Das Flavin, ein Farbstoffpräparat aus der Quercitronrinde, kommt in Form eines bräunlich-hellgelben bis tief orangegelben Pulvers in den Handel und dient hauptsächlich in der Wollfärberei zur Darstellung gelber und oranger Farben oder zum Nüancieren grüner oder rother Farbentöne. Es wird bis jetzt nur in Nordamerika hergestellt. Das Flavin ist kein Extract, sondern ein Niederschlag (Lack), welcher erhalten wird, wenn man die wässerigen Abkochungen der Quercitronrinde mit verschiedenen chemischen Agentien behandelt. Die Extraction geschieht in geschlossenen Gefässen unter einem Drucke von 1—1,5 At. unter Zusatz von 5—7 % Soda vom Gewichte der Rinde. Die Abkochungen werden heiss filtrirt, dann mit verdünnter Säure (am besten mit einer Mischung von Salz- und Schwefelsäure) unvollständig gesättigt; man erhitzt hierbei bis zum Kochpunkte und lässt dann erkalten. Das Flavin findet man nach 24—30 Stunden als Lack niedergeschlagen.

Ueber einige amerikanische Gallen berichtet Henry Trimble**). Auf den Blättern der weissen Eiche, Quercus alba L., kommen die erbsengrossen, purpurgefleckten Gallen der Acraspis erinacei Walsh vor, die 17,89 % Gerbsäure enthalten. Auf den Zweigen der weissen

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1345.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 11, 563.

Eiche kommt die Galle einiger Cecidomyia- oder Diplosisarten vor. Sie bestehen aus runden, wachsartig glänzenden und ganz kleinen Aepfeln ähnlichen Stücken, die jedoch lange nicht die Grösse der türkischen Gallen erreichen. Sie enthalten 73,19 % Feuchtigkeit, 0,46 % Asche und gegen 9,34 % Gerbsäure. Dies entspricht 34,83 % Tannin und 1,71 % Asche in absolut trockenen Gallen. Trocknet man diese Gallen langsam an der Luft, so verschlechtert sich ihr Tanningehalt, weshalb man sie so rasch als möglich bei 100° trocknen soll. Ein Extract aus absolutem Alkohol ergab 7,56 % Tannin, 6,77 % Glykose, 5,75 % Phlobaphene und 1,24 % unbestimmte Substanz. Das wässerige Extract enthält 23,76 % Tannin, 7,88 % Glykose, 0,71 % Saccharose und 2,55 % Schleim. Die im August zu sammelnde Galle von den Blättern der Quercus palustris ist das Product der Holcaspis globulus; im frischen Zustande enthält sie 3,91 % Tannin, 0,77 % Asche und 58,73 % Feuchtigkeit, das wären für die trockene Substanz 9,49 % Tannin. Von einem noch unbekannten Insekt werden auch auf den Blättern von Rhus glabra L. hohle und in mancher Hinsicht den chinesischen ähnliche Gallen erzeugt. Sie sind nahezu birnförmig, fast so gross wie chinesische Gallen, äusserlich grün, werden beim Trocknen braun und enthalten 61,70 Tannin und 12,93 Feuchtigkeit. Diese Sorte scheint übrigens selten.

Ranunculaceae.

Chemisch-pharmakologische Untersuchung des krystallisirten Alkaloïdes der japanischen Kusa-uzu-Knollen veröffentlicht Arthur Lubbe*). In dieser, theils im pharmaceutischen, theils im pharmakologischen Institute zu Dorpat ausgeführten Untersuchung hat der Verfasser das von anderen Forschern in japanischen Aconitknollen aufgefundene und aus den Kusa-uzu-Knollen selbst dargestellte krystallisirbare Alkaloïd — das sog. Japaconitin — mit dem Aconitin aus Aconitum Napellus chemisch und pharmakologisch verglichen. Die von ihm untersuchten Aconitum Fischeriknollen (von Lipmann u. Geffcken in Hamburg direct aus Japan bezogen) gehörten derselben Art an, die angeblich schon von Paul und Kingzett sowie von Wright und Luff bearbeitet worden war. Die beiden erstgenannten Forscher hatten darin eine bitter schmeckende, krystallisirte Base von der Zusammensetzung $C_{29}H_{43}NO_9$ gefunden, welche die grösste Aehnlichkeit mit Wright's Pseudakonitin aus europäischen Aconitknollen zeigte und wahrscheinlich auch mit jener Base identisch war, welche Wright und Luff später aus japanischen Knollen derselben Species, die Paul und Kingzett untersucht hatten, isolirten und als Japaconitin (oder Sesquiapojapaconitin) bezeichneten. Sie schmolz bei 184 bis 186° C. und zerfiel beim Kochen mit Kalilauge in Benzoësäure und ein neues Alkaloïd: Japaconin, welches

*) Dissertation Dorpat 1890.

eine gelbliche, in Alkohol und Chloroform lösliche, firnissartige Masse darstellte. Bei einer Wiederholung dieser Untersuchungen verwendeten Wright und Menke neutralen Alkohol, und obwohl sie auch sonst alle Vorsichtsmaassregeln gegen eine Zersetzung der Base trafen, erhielten sie doch wieder jenes (angeblich durch Wasserabspaltung aus einem hypothetischen Japaconitin entstandene) Sesquiapojapaconitin. Etwa gleichzeitig mit Wright stellte Langaard aus Kusa-uzu-Knollen ein farblose Krystalle bildendes Alkaloïd dar, welches leider nicht analysirt worden ist, neben welchem sich eine firnissartige Substanz vorfand, die Langaard für ein Zersetzungsproduct des krystallisirten Alkaloïdes ansah. Später fand Mandelin, dass ein von Merck bezogenes Japaconitin mit Aconitin aus Aconit. Nap. chemisch und pharmakologisch identisch war, jedoch liess sich die Herkunft jenes Japaconitins nicht zweifellos feststellen. Nach diesem kurzen Ueberblick über die Geschichte des japanischen Aconitins wendet sich Verfasser zu den Untersuchungen europäischer Aconitknollen unter Verweisung auf die Schneider'sche Arbeit. Duquesnel erhielt bei Extraction der Knollen mit weinsaurem Alkohol und Ausschütteln des von Alkohol befreiten und mit Soda alkalisch gemachten Extractes mit Aether farblose rhombische oder sechsseitige Tafeln, die, an der Luft oder in Lösung auf 100 ° C. erhitzt, sich zersetzten, schwach alkalisch reagirten und die Zusammensetzung $C_{27}H_{40}NO_{10}$ besassen. Ihre empfindlichste Reaction war diejenige mit Phosphorsäure. — Das in sehr ähnlicher Weise von Wright und Luff gewonnene krystallisirte Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$, schmolz bei 183 bis 184 ° C. und zersetzte sich beim Erhitzen mit Wasser und Alkalien in Benzoësäure und Aconin, $C_{26}H_{30}NO_{11}$, während bei Einwirkung von Säuren die Spaltung theils wie bei Alkalien, theils auch so verlief, dass durch Wasseraustritt Apoaconitin (Schmelzpunkt 185 bis 186 ° C.) gebildet wurde. In derselben Weise entstand, nach Ansicht der Verfasser, aus Aconin das Apoaconin. Jürgens hat nur mit Alkohol (ohne Säurezusatz) gearbeitet und verwandte Natriumbicarbonat zum Freimachen des Alkaloïds, welches er in gelblichen Krystallkrusten erhielt, die er in Hydrobromat überführte, aus welchem die Base beim Behandeln mit absolutem Alkohol als weisses Krystallpulver erhalten wurde, welches aus Aether umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{33}H_{47}NO_{12}$ hatte, bei 179 ° C. schmolz und in diesem reinen Zustande weder bitter schmeckte, noch die bekannten Aconitinreactionen lieferte. Jürgens empfahl deshalb den forensischen Nachweis des Aconitins auf mikrochemischem Wege, beruhend auf der leichten Krystallisirbarkeit des jodwasserstoffsauren Salzes und dessen Schwerlöslichkeit bei Gegenwart von KJ in Wasser. Neben dem krystallisirten Aconitin fand Jürgens noch zwei amorphe Basen: eine in Aether leicht lösliche, die in den Mutterlaugen des Aconitins zurückblieb und eine andere, welche der mit Aether erschöpften wässerigen Lösung durch Chloroform entzogen wurde. Zur Darstellung der krystallisirten Base aus

den Kusa-uzu-Knollen verfuhr Verfasser genau nach Jürgens, d. h. er macerirte die bei 25 bis 35 ° C. getrockneten und gepulverten Knollen 3 bis 4 Tage lang unter öfterem Umschütteln mit der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge Alkohol (90 bis 95 %igen) und behandelte die Pressrückstände der ersten Extraction noch zweimal in der gleichen Weise. Nach Entfernung des Alkohols durch Destillation bei vermindertem Druck und einer 70 ° C. nicht überschreitenden Temperatur wurde das mit Wasser vermischte, nicht filtrirte Extract durch Schütteln mit Aether gereinigt, dann mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Aether erschöpft, der nach dem Verdunsten gelbliche Krystalldrusen hinterliess, untermischt mit einer firnissartigen Masse. Gesammtausbeute 0,14 % vom Rohstoff. Da nach William's Vortrage in der British pharmaceutical Conference das aus dem Nitrat abgeschiedene Aconitin eine andere Krystallform besitzt, als es vor der Verbindung mit der betreffenden Säure hatte, so reinigte Verfasser sein Rohalkaloïd nur zum Theil durch Ueberführung in Salze, zum anderen Theil aber mit Vermeidung von Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es wurden aber nach beiden Methoden nur die gleichen Krystallformen erhalten, so dass also jene Beobachtung William's wenigstens für das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz nicht zutrifft. Wie ehemals Jürgens, so erhielt auch jetzt Lubbe eine krystallisirte und einige amorphe Basen.

Das reine krystallisirte Alkaloïd — 0,07 % vom Rohmateriale — ergab die Zusammensetzung $C_{33}H_{44}NO_{12}$ und das Molekulargewicht 646 und erwies sich somit durch seine Formel wie auch aus anderen Gründen mit dem Aconitin aus Aconit. Nap. identisch. Das in Rede stehende Aconitin aus japanischen Knollen — Japaconitin — krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, häufig büschelförmig oder radialfaserig gruppirten Säulen, aus Chloroform in flachen, warzenförmigen Drusen, und zwar in beiden Fällen ohne Krystallwasser. Schmelzpunkt 183 bis 184 ° C. Die seither für das Aconitin irrthümlich (s. o. Jürgens) angenommenen Specialreactionen mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Schwefelsäure + Zucker giebt das Japaconitin im reinen Zustande auch nicht, es schmeckt auch nicht bitter, sondern ruft auf der Zunge ein lange anhaltendes Prickeln und Brennen hervor. Für forensische Zwecke kann die schon oben erwähnte Jürgens'sche Reaction — Krystallisirbarkeit des Jodwasserstoffaconitins — umsomehr dienen, als dieselbe, mikrochemisch ausgeführt, ausserordentlich empfindlich ist. Das Jodwasserstoffaconitin bildet scheinbar rhombische Tafeln, die an den spitzen Ecken Abstumpfungen besitzen und mitunter schief kreuzförmig durchwachsen sind. Mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien giebt das Japaconitin Fällungen, am empfindlichsten sind Jodjodwasserstoffsäure (bis zu gelbbräunlicher Färbung verdünnt) und Kaliumquecksilberjodid. — Von den bekannten Lösungsmitteln ist für Japaconitin Chloroform das beste, Petroleumäther das schlechteste. Pseudaconitin war

in den untersuchten Knollen nicht nachweisbar, wohl aber fanden sich darin ausser dem beschriebenen Japaconitin bezw. Aconitin noch die zwei, bereits von Jürgens erwähnten amorphen Basen, die vielleicht wieder Gemenge mehrerer Basen sind. Vorläufig liess sich nur feststellen, dass auch der amorphe Basenantheil der japanischen Aconitknollen mit dem entsprechenden alkaloïdischen Bestandtheile von Aconit. Napellus vollkommen übereinstimmt. Das Hauptergebniss der vorstehend angedeuteten chemischen Untersuchung ist also das, dass Japaconitin, d. h. das krystallisirte Aconitin aus japanischen Knollen, mit dem Aconitin von A. Nap. identisch ist. Aus dem nun folgenden pharmakologischen Theile der vorliegenden Arbeit genügt es, an dieser Stelle anzuführen, dass das Aconitin aus den japanischen wie aus den schweizer Knollen zu den stärksten Giften gehört und nur von dem fermentartig wirkenden Schlangengift, Spinnengift, Ricin und Abrin noch übertroffen wird. Da es schon wenige Minuten nach der Aufnahme chemisch unverändert wieder ausgeschieden wird, so ist seine Wirkung als eine Contaktwirkung zu bezeichnen. Dass es ein Protoplasmagift ist, hat sich nicht nachweisen lassen, auch ist noch nicht festgestellt, ob es die pharmakotherapeutische Werthschätzung verdient, welche es in England seither gefunden hat. Seine bisher unverständliche Wirkung in Pillenform bei Angina erklärt sich durch den in der vorliegenden Arbeit erbrachten Beweis, dass das Aconitin (welches die Editio IV der russischen Pharmakopöe gestrichen hat) zum Theil durch den Speichel ausgeschieden wird.

Untersuchung einer angeblich von Aconitum sinense abstammenden, aus Japan importirten Sturmhutknolle hat Oscar Lezius*) ausgeführt. Aus einer japanischen Aconitknolle hatten schon Paul und Kingzett (Pharm. Jahresber. 1877, 147), ein, von den bekannten Aconitbasen verschiedenes Alkaloïd (0,18 %) $C_{29}H_{43}NO_9$ isolirt und Wright und Luff waren zu ähnlichen Resultaten gelangt (Pharm. Jahresber. 1878, 492 und 1879, 189). Sie bezeichneten das von ihnen dargestellte Alkaloïd als Japaconitin und gaben ihm die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. Dasselbe ist nach Mandelin (Arch. d. Pharm. [3] 23, 97, 129, 161) chemisch und pharmakologisch, quantitativ und qualitativ dem Aconitin gleich, während Harnack und Mennicke (Schmidt's Jahrbücher 202, 124) bei Untersuchung verschiedener Handelspräparate des Aconitins fanden, dass Merck's Japaconitin etwas schärfer wirkt als die übrigen Präparate. Eine grössere Anzahl japanischer und chinesischer Aconitknollen sind auch von Langaard beschrieben und untersucht worden (Arch. d. Pharm. [3] 18, 161). Die den Gegenstand der vorliegenden Dissertation bildende Droge stellt die Tochterknollen der von Langaard beschriebenen Shirakawa-uzu dar und führt dementsprechend die Bezeichnung Shirakawa-bushi. Es sind länglich rübenförmige, oft hin- und hergebogene Knollen von 3,8 bis 11,7 g Gewicht,

*) Dissert. Dorpat 1890.

schmutzig grau gefärbt und mit einer erdigen Salzkruste bedeckt. Die nähere pharmakognostische Beschreibung mag im Original nachgelesen werden. Zur Untersuchung auf Alkaloïde nach der von Jürgens (Dissert. Dorpat 1885) modificirten Duquesnel'schen Methode wurden die zerkleinerten Knollen mit der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol (90 %igem) 4 Tage bei Zimmertemperatur macerirt, dann abgepresst und die Pressrückstände noch zweimal derselben Behandlung unterworfen. Die filtrirten Auszüge wurden der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch Farbstoff aufnahm. Dann wurde die Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und wieder mit Aether erschöpft. Aus den wässerigen Destillationsrückständen beider Aetherauszüge nahm, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert und nochmals der angedeuteten Behandlung unterworfen worden waren, Aether ein Alkaloïd auf, welches beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelblichen Krusten hinterblieb. In bromwasserstoffsaures Salz verwandelt und daraus wieder abgeschieden, konnte es schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt werden. Die Ausbeute davon betrug nur 0,02 % und erklärt sich daraus, dass die Japaner und Chinesen die Aconitknollen durch Auslaugen oder Einsalzen zu entgiften pflegen, weil nach ihrer Ansicht der giftige und der heilsame Bestandtheil jener Knollen zwei verschiedene Dinge sind. Die vorliegenden Knollen aber waren augenscheinlich einer solchen Behandlung unterzogen worden, wofür, abgesehen von der erdigen Salzkruste der Droge, die reichliche Menge von Kochsalz sprach, die sich im alkoholischen Extracte der Knollen vorfand. Das, wie angegeben, mit Aether erhaltene Alkaloïd wirkt stark örtlich reizend, besonders auf das Auge; auf der Haut erzeugte es ein stundenlanges Prickeln und Brennen, verbunden mit dem Gefühle des Vertaubtseins. Es schmeckte brennend scharf, aber nicht bitter; sein Schmelzpunkt lag bei 180,9 ° C., also sehr nahe demjenigen des von Jürgens aus Aconitum Napellus isolirten Aconitins (179 ° C.), während das von Wright und Luff dargestellte Japaconitin erst bei 184 bis 186 ° C. schmolz. Auch in den übrigen Eigenschaften (von Abweichungen in den Löslichkeitsverhältnissen abgesehen) stimmte das neu dargestellte Alkaloïd mit dem Jürgens'schen Aconitin überein. Beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, und nach Zusatz von concentrirter Zuckerlösung tritt keine Rothfärbung ein. Die jodwasserstoffsauren Salze krystallisiren in rhombischen Tafeln. Verdunstet man eine kleine Menge des Alkaloïds mit 3 bis 4 Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so giebt der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge keine Farbenreaction: ein weiterer Beweis für die Identität mit Aconitin sowie für Abwesenheit von Pseudaconitin, welches sich beim Zusatz von alkoholischer Kalilauge zum salpetersauren Verdunstungsrückstande durch eine violettrothe Färbung bemerklich gemacht hätte. Das vom Verfasser dargestellte Alkaloïd gab

mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien Trübungen, und zwar mit Jodwasser, Kaliumquecksilberjodid, Bromwasser und Brombromkalium bei einer Verdünnung von 1 : 20000; mit Jodjodkalium und Kaliumwismuthjodid bei einer Verdünnung von 1 : 10000; mit Phosphormolybdänsäure bei 1 : 4000 und mit Tannin bei 1 : 2000. Am leichtesten löste sich das fragliche Alkaloïd in Benzol, am schwersten in Petroleumäther, in absolutem Alkohol leichter als in absolutem Aether. Neben dem vorstehend beschriebenen, mit Aconitin identischen Alkaloïde liessen sich aus der in Rede stehenden Aconitknolle auch amorphe Basen isoliren, von denen die eine, in Aether leicht lösliche, eine dunkelgelbe, harzige bittere Masse darstellte, welche die oben angegebene Pseudaconitinreaction nicht gab. Die andere amorphe Base wurde aus wässeriger Lösung durch Schütteln mit Chloroform gewonnen; sie bildete eine bittere, schwarzbraune Harzmasse und gab ebenfalls keine Pseudaconitinreaction. Bei der oben angedeuteten sehr geringen Ausbeute musste Verfasser auf eine weitere chemische Charakteristik der isolirten Alkaloïde verzichten; er hat aber das physiologische Verhalten des mit dem Jürgens'schen Aconitin wahrscheinlich identischen Alkaloïds eingehender an verschiedenen Thieren studirt und gefunden, dass die erwähnte Identität auch in physiologischer Beziehung vorhanden ist. Die untersuchte japanische Sturmhutknolle enthält somit dasselbe Alkaloïd (Aconitin), welches Jürgens aus Aconitum Napellus rein dargestellt hatte.

Rhamnaceae.

Ein Bericht*) von Gehe & Co. führt an, dass unter den Ausfuhrartikeln China's *rothe und schwarze Datteln* in grossen Quantitäten figuriren. So wurden z. B. aus Tschifu in den letzten 10 Jahren jährlich ca. 50000 Piculs (3000000 kg), aus Tientsin 1887 mehr als 75000 Piculs ($4^1/_2$ Millionen kg) ausgeführt. Aus Shanghai eingesandte Muster von rothen und schwarzen Datteln enthielten 4 Sorten, nämlich rothe Datteln, Tinten-Datteln, Süd-Datteln und Honig-Datteln, welche sämmtlich den Rhamneen angehören und unseren Jujuben ganz ähnlich sind. Sie stammen von Rhamnus Ziziphus L. (die rothe), Ziziphus jujuba L. und Z. Lotus Lam. (die Tinten-Datteln), während die Honig-Datteln eine geschälte und verzuckerte Art einer dieser Species sind.

Rhamnus Frangula. G. Calow**) hält es für angezeigt, dass in dem Arzneibuche bei dem Artikel „*Cortex Frangulae*" ein Zusatz gemacht würde, nach welchem nur genügend abgelagerte Frangularinde in den Apotheken vorräthig gehalten werden und somit auch in den Handel kommen dürfte, und begründet diesen Vorschlag mit der Mittheilung eines Falles, in welchem frisch bereitetes Frangularindenpulver, welches bei einer ärztlichen

*) Handelsber. v. Gehe & Co., April 1890, 21.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 52.

Verordnung Verwendung fand, heftiges Erbrechen verursachte, während ein älteres bei der erstmaligen Anfertigung der Verordnung verwendetes Pulver diese Wirkung nicht zeigte.

H. Hager *) weist ebenfalls auf die bekannte Thatsache hin, dass eine frische nicht genügend abgelagerte Rinde brechenerregend wirkt, welche Eigenschaft sie erst verliert, nachdem sie $1^1/_2$ bis 2 Jahre alt ist, oder, wie es scheint, wenn sie einige Tage einer Temperatur von 40 bis 50° ausgesetzt wird. Es muss indess noch durch specielle Versuche festgestellt werden, ob durch die künstliche Trocknung die brechenerregende Eigenschaft vollständig zu beseitigen ist.

Für *Cascara sagrada- und Frangula-Rinde* bringt J. Moeller **) die folgenden sicheren Unterscheidungsmerkmale. Die ca. 20 bis 30 cm langen Röhren der Frangula sind aussen dunkel schwarzbraun mit zahlreichen flachen, stark in die Quere gezogenen, hellen Korkwarzen. Auf der Innenseite sind sie röthlich-gelb, sehr zart längsstreifig, fast glatt. Die Rinde ist auffallend leicht, kaum über 1 mm dick, am Bruche kurzfaserig.

Die röhren- oder rinnenförmigen Stücke der Purshiana sind ca. 12 cm lang, aussen graubraun mit ebenfalls zahlreichen, aber breiteren, wie verwischten hellen Korkwarzen; auf der Innenseite dunkler, oft beinahe schwarz und deutlich längsstreifig. Die Rinde ist merklich schwerer, bis 5 mm dick, am Bruche sehr kurzfaserig, mitunter fast eben.

Beide Rinden schmecken bitter, die Purshiana jedoch in höherem Grade. Der Speichel wird beim Kauen schwach gelb gefärbt. — Trotz dieser charakteristischen Merkmale ist bei geschnittener Waare eine Unterscheidung oft nicht möglich, wohl aber kann durch die mikroskopische Untersuchung jedes einzelne Stückchen mit Bestimmtheit identificirt werden, obwohl beide Rinden, als derselben Gattung angehörig, auch im anatomischen Baue grosse Aehnlichkeit besitzen.

Der Lederkork besteht bei beiden aus kleinen flachen, ziemlich derbwandigen, aber nicht sklerosirten Zellen, welche in den älteren Lagen mit einer rothbraunen Masse erfüllt sind. Die jüngeren, noch lebenden Korkzellen enthalten eine blutrothe Masse. Die collenchymatische primäre Rinde enthält reichlich Krystallschläuche. Die primären Bastfaserbündel sind weit auseinandergedrängt und nur durch wenige Zellenreihen vom Korke getrennt. In Purshiana sklerosiren kleinere oder grössere Parenchymgruppen, niemals in Frangula. Diese Steinzellen sind bei Purshiana gelb gefärbt mit verzweigten Porenkanälen und von Einzelkrystallen umlagert. Sie sind nicht auf die Mittelrinde beschränkt, sondern finden sich auch in den Baststrahlen.

Die Innenrinde zeigt am Querschnitt unter der Loupe eine feine nicht sehr deutliche quadratische Felderung. Bei Purshiana

*) Pharm. Post 1890, 23, 113.
**) Pharm. Post 1890, 23, 237.

erkennt man viele Markstrahlen schon mit freiem Auge; denn sie sind vier bis fünf Zellen breit, während bei Frangula dieselben nur aus zwei bis drei Zellenreihen bestehen. Die gewebeartige Zeichnung kommt dadurch zu Stande, dass sich die tangential verlaufenden Bastfaserplatten mit den Markstrahlen rechtwinkelig kreuzen. Die Verdickungsschichten der Bastfasern sind bei Frangula beinahe farblos, bei Purshiana citronengelb; durch Kalilauge färben sich auch die ersteren intensiv gelb. Bei Purshiana ist ferner die Schichtung der Parenchymschichten mit den Siebröhren besonders deutlich, weil die Siebröhren hier bedeutend weitlichtiger sind als die Parenchymzellen.

Sämmtliche krystallfreie Parenchymzellen, also auch die Markstrahlen, enthalten eine formlose, gelblich-grüne (Frangula) bis braune (Purshiana) Masse, welche in kaltem Wasser sich zu geringem Theile, vollständiger in Alhohol mit gelber Farbe löst und nicht auf Gerbstoff reagirt. In Alkalien färbt sich der Inhaltsstoff prachtvoll purpurn und wird rasch gelöst. Beide Rinden enthalten Frangulin. Die hier angeführten Unterscheidungsmerkmale liefern genügende Anhaltspunkte, um auch die gepulverten Rinden von einander zu unterscheiden. Die Purshiana ist gekennzeichnet durch die Steinzellenklumpen, die gelben Bastfaserbündel und die breiten Markstrahlen. Bei der Untersuchung in Wasser dürfen keine farblosen Faserbündel vorkommen; der Inhalt der Parenchymzellen ist braun. In dem Frangulapulver dagegen dürfen sich keine Steinzellen finden, der Inhalt der Parenchymzellen besitzt eine chlorophyllähnliche Farbe.

Rosaceae.

Ein Auszug aus *Christoff Kazanlik's Werk über die Rosenindustrie Bulgariens* findet sich in der Apoth.-Zeitung 1890, 5, 253 und Pharm. Ztg. 1890, 35, 423.

Eine Analyse der Wurzelrinde von Rubus villosus dit. hat Gustav Adolf Krauss *) ausgeführt. Derselbe fand in der Droge: 1. in Petroläther löslich: 0,015 % flüchtiges Oel, 0,015 % Wachs und Bitterstoff, 0,23 % fettes Oel; 2. in Aether löslich: 0,37 % Gallussäure, 0,65 % alkohollösliches Harz, 0,05 % alkoholunlösliches Harz; 3. in Alkohol löslich: Phlobaphen 0,87 %, Gerbstoff 6,53 %, Extractivstoff 4,1 %, Villosin 0,8 %, Glykose 0,42 %; 4. in Wasser löslich: Schleim 2,26 %, Dextrin 2,5 %, andere Kohlehydrate 4,22 %, Gerbstoff 4,9 %, andere durch Bleiacetat fällbare Verbindungen 0,55 %, Glykose 1,25 %, Saccharose 1,7 %; 5. in Natronlauge löslich: Pektin und Albuminoïde 0,6 %, Phlobaphen 0,8 %; 6. in verdünnter Salzsäure löslich: Pararabin 4,8 %, Stärke 3,58 %.

Im alkoholischen Extracte fand Autor ein in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 174° schmelzendes, aber nicht analysirtes Glykosid, welches er Villosin nannte.

---

*) Amer. Journ. of Pharm. 1889, Vol. 61, No. 12.

Rubus idaeus L. Gute Spessarthimbeeren gaben nach H. Unger*) bei 100 ° getrocknet 83,208 % Feuchtigkeit, nach völligem Austrocknen wurden 16,78 % Rückstand und 0,561 % Asche erhalten; letztere war weiss und schwammig, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich und enthielt CO_2, HCl, SO_4H_2, PO_4H_3, Fe, Ca, Mg (auf Alkalien war nicht untersucht). Ausbeute an Succus 56 bis 65 %; spec. Gewicht desselben 1,016 bis 1,022. — Im Jahre 1889 gab filtrirter Succus von wilden Spessartbeeren: spec. Gew. bei 18 ° 1,019, Trockenrückstand 5,31, Asche 0,659 %, Gartenhimbeeren: spec. Gewicht 1,022 bei 15 °, Trockenrückstand 5,16 bezw. 5,905, Asche 0,639 bezw. 0,605 %.

Rosa canina L. Ueber den riechenden Bestandtheil von Fructus Cynosbati von Schneegans**). Das Dekokt der Fruct. Cynosbat. besitzt bekanntlich ein vanilleartiges Aroma; Verfasser hat Vanillin in den Früchten nachgewiesen, wobei folgendes Verfahren angewandt wurde: Die feingepulverten Früchte wurden in einem Extractionsapparate mit Rückflusskühler mittels Aether mehrere Stunden lang ausgezogen. Der braungefärbte, durch Destillation von einem Theile des Aethers befreite Auszug wurde zur Bindung etwa vorhandenen Vanillins mit einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt, die wässerige Lösung mit Aether von Fett befreit und mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Entfernung der schwefligen Säure durch einen Luftstrom wurde die Lösung mit Aether behandelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten ein braunes Oel, welches rein und stark nach Vanillin roch und nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung des Vanillins wurde der Rückstand in Wasser unter Zusatz von Thierkohle aufgenommen. Die filtrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure sternförmig gruppirte Nädelchen, welche die für Vanillin charakteristischen Reactionen gaben. Der Gehalt der Samen von Rosa canina an Vanillin ist gering, der Verfasser schätzt ihn auf 0,1 pro Tausend.

Rubiaceae.

Histiologische und chemische Untersuchungen der gelben und rothen amerikanischen und einiger cultivirter Java-Chinarinden der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Institutes von Eugen Wilbuschewicz***).

Bei der Anfertigung der mikroskopischen Schnitte arbeitete der Verfasser nach der von Parfenow (Dissert. 1885, p. 47) angegebenen Imprägnirungsmethode mittels einer Glyceringelatinemasse nach vorherigem Aufweichen der Rinde in Natronlauge. Hierdurch gehen zwar die Inhaltsbestandtheile der Zellen verloren, allein um so mehr tritt die Deutlichkeit und Reinheit des

*) Pharm. Ztg. 1889, 34, 768.
**) Journal d. Pharm. v. Elsass-Lothr., 1890, 17, 97.
***) Inaug.-Dissert. Dorpat 1889.

Gesammtbildes hervor, welche namentlich beim Vergleich nahe verwandter Species von nur geringen charakteristischen Unterscheidungsmerkmalen eine grosse Wichtigkeit besitzen. Der Verfasser bemühte sich ferner, die Howard'schen mikroskopischen Alkaloïdreactionen auszuführen. Bei der Darstellung der Krystalle bediente er sich der von Parfenow a. a. O. angegebenen Methode, die ihn auch bei den meisten der untersuchten Species mehr oder weniger zum Ziele führte. Als Tinktionsmittel der Dauerpräparate empfiehlt der Verfasser Methylgrün. — Die von Parfenow als diagnostisches Merkmal benutzten „Grenzbastzellen" kann der Verfasser nicht bestätigen, da die vorkommenden offenen Bastzellen von den Grenzbastzellen nicht zu unterscheiden sind.

Die Rindenstücke jeder Nummer der Sammlung wurden von dem Verfasser nach dem mikroskopischen Aussehen in mehrere Gruppen getheilt und aus jeder derselben ein oder mehrere Repräsentanten mikroskopisch untersucht. Der Verfasser hatte 187 Nummern der Sammlung zur Verfügung, von denen er 450 Rindenexemplare untersuchte. — Nach der Art ihrer Abstammung hat der Verfasser die Rinden in 36 Gruppen eingetheilt. Hiernach kommen

auf	Cinchona	amygdalifolia . . .	4	Nummern,
„	„	Boliviana	1	„
„	„	Calisaya	27	„
„	„	Chahuarguera . . .	2	„
„	„	coccinea	7	„
„	„	Condaminea	1	„
„	„	cordifolia	14	„
„	„	decurrentifolia . . .	4	„
„	„	glandulifera	13	„
„	„	heterophylla . . .	14	„
„	„	lancifolia	40	„
„	„	lacumaefolia . . .	11	„
„	„	lutea	7	„
„	„	Josephiana	1	„
„	„	macrocalyx	11	„
„	„	micrantha	17	„
„	„	microphylla	10	„
„	„	nitida	10	„
„	„	Pitajensis	3	„
„	„	officinalis	10	„
„	„	ovata	7	„
„	„	obtusifolia	2	„
„	„	Palton	9	„
„	„	Pelletiereana . . .	19	„
„	„	purpurea	4	„
„	„	scrobiculata	14	„
„	„	stupea	6	„
„	„	suberosa	4	„

auf Cinchona	Tucujensis	13	Nummern
„ „	umbellulifera . . .	11	„
„ „	succirubra	30	„
„ „	Uritusinga	4	„
„ „	villosa	3	„

Bezüglich der Rinden cultivirter Bäume bemerkt der Verfasser im Gegensatz zu Parfenow (a. a. O. p. 59), dass der Bau derselben mit dem der wild wachsenden amerikanischen Arten gut übereinstimmt, was die Oudemans'sche Ansicht, dass sich der Artentypus der wild wachsenden Species stets in der cultivirten wiederfindet, bestätigt. Bei der quantitativen Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der vom Verfasser bestimmten gelben und rothen Chinarinden benutzte derselbe die von Hielbig angegebene und von Parfenow modificirte Kalk- und Säurealkohol-Extractionsmethode. 25 bis 35 g fein gepulverter Rinde werden 24 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) macerirt, auf je 5 g Pulver 4 cc Flüssigkeit, und darauf mit 95 %igem Alkohol vermischt (auf 5 Theile Rinde 100 Theile Alkohol). Nach zweistündigem Stehenlassen wird eine dem Rindengewicht gleichkommende Menge frisch gelöschten Kalkes hinzugefügt. Diese Mischung wird nach zwei Tagen ½ Stunde siedend erhalten und alsdann filtrirt. Zur weiteren Erschöpfung der Alkaloïde wird das Rindenkalkgemenge noch zweimal mit der halben Menge des zuerst genommenen Alkohols ausgekocht und jedesmal der Rückstand auf dem Filter mit heissem Alkohol nachgewaschen. Die gesammten Auszüge werden durch Schwefelsäurezusatz von Kalk befreit, im Vacuum bis auf einen Rest von 60 bis 100 cc abdestillirt, der Rückstand durch längeres Stehenlassen an einem warmen Ort vom Alkohol befreit, mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Der letzte Rest der Alkaloïde wird aus dem Rindenkalk durch 1- bis 2 %ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade ausgezogen, welches Verfahren so lange fortgesetzt wird, bis der Auszug klar filtrirt. Das Filtrat wird mit der von den Chloroformausschüttelungen zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit vereinigt und eingedampft, wobei die concentrirter werdende Schwefelsäure durch Ammoniakzusatz abgestumpft werden muss, damit der Rückstand nicht verkohlt. Der letztere wird mit Kalk gemischt und mit Chloroform unter Anwendung des Rückflusskühlers ausgekocht. — Die gesammten Chloroformausschüttelungen werden in einer gewogenen Glasschale verdunstet und bis auf 110 ° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Der gewogene Rückstand giebt die Menge der Rohalkaloïde an.

Zur Trennung der Alkaloïde von den anhaftenden Harzen wird das gewonnene Rohalkaloïd bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit destilliertem Wasser ausgelaugt. Die ungelöst gebliebenen Harze werden auf einem zuvor gewogenen Filter gesammelt. — Das Filtrat wird auf 70° C.

erwärmt und mit verdünnter Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt. Die von dem harzigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Chinaalkaloïde in Form von salzsauren Salzen. Chinin und Cinchonidin wurden hieraus durch Seignettesalz (3,5 g auf 50 cc Flüssigkeit) als Tartrate abgeschieden, welche bei 110° getrocknet wurden. Aus der sauren, alkoholischen Lösung der Tartrate wurde das Chinin *) als Herapathit gefällt. — Das Cinchonidin wird aus dem Cinchonidintartrat berechnet, welches sich durch Subtraction der dem Chinin entsprechenden Tartratmenge von den Gesammttartraten ergiebt. — Die von den Gesammttartraten abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Chinidins auf 30 cc eingedampft und die Base durch eine neutrale Lösung von 0,5 g Jodnatrium in 5 cc Wasser und 15 cc 90 %igen Weingeistes als jodwasserstoffsaures Salz gefällt. — Die vom Chinidin befreite Flüssigkeit wird nun alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Ausschüttelungsrückstand, welcher die Gesammtmenge des Cinchonins und Chinioïdins bildet, wird in Alkohol gelöst und soweit mit Wasser verdünnt, dass ein 50 %iger Spiritus entsteht. Dadurch soll die Fällung des Cinchonins bezweckt werden, während das Chinioïdin in Lösung bleibt. — Der Feuchtigkeitsgehalt der vom Verfasser untersuchten Rinden schwankte zwischen 8,5 und 10 %. Zur Ausführung der Aschenbestimmungen wurden die Rinden im Achatmörser zu feinem Pulver zerrieben und 4 bis 6 Stunden im Hempel'schen Ofen geglüht. Der Aschengehalt der verschiedenen Sorten gelber Chinarinden zeigte mehr Schwankungen, als es bei den braunen Rinden der Fall war. Die Asche bestand hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk, dem nachweisbare Spuren von Eisen und Mangan beigemengt waren.

Aus den Resultaten des Verfassers geht hervor, dass bei den braunen Chinarinden im allgemeinen die Menge der mit abgeschiedenen Harze dem Alkaloïdgehalt gleichkommt und denselben sogar übertrifft, während bei der China regia und den anderen werthvollen Sorten der gelben Chinarinden die Harze den dritten und vierten Theil der Rohalkaloïde ausmachen. Den braunen Rinden gleichstehend sind in dieser Beziehung die C. succirubra, C. Tucujensis, C. cordifolia.

Die Resultate der quantitativen Bestimmung hat der Verfasser in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Wir geben in nachstehendem einen kurzen Auszug aus derselben.

---

*) Behufs Trennung der einzelnen Alkaloïde vergleiche auch W. Lenz: Was leisten die neuen Chininprüfungsmethoden? Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1889.

Handelssorte und Abstammung	Roh-alkaloïde in %	Abgeschiedene Harze in %	Rein-alkaloïde in %	Chinin in %	Cinchonidin in %	Chinidin in %	Cinchonin in %	Chiniodin in %
C. rubra. C. succirubra C. coccinea	11,21	5,45	5,76	1,29	0,93	0,47	2,007	0,84
C. regia convoluta. C. Calisaya	5,021	2,212	2,809	1,54	0,38	0,23	0,26	0,29
C. regia plana. C. Calisaya	6,904	2,17	4,73	2,506	1,170	0,090	1,190	0,74
C. pseudoregia. C. scrobiculata	6,512	2,63	3,878	1,204	0,739	0,351	0,376	1,222
C. Calisaya fibr.	7,145	3,397	3,748	0,174	0,645	0,409	1,255	1,249
C. flava. C. cordifolia microphylla, micrantha etc.	8,411	3,862	4,549	—	0,263	0,524	0,4664	1,221
C. Carthagena. C. lancifolia C. stupea	3,272	0,914	2,359	—	1,641	0,251	0,181	0,284
C. regia de Valparaiso. C. stupea, Calisaya nitida, succirubra etc.	6,464	1,937	4,527	1,872	0,908	0,246	0,873	0,613
C. rubiginosa. C. coccinea C. lancifolia etc.	6,855	2,564	4,291	1,232	0,814	0,364	0,984	0,987
C. Chinae flav. dur. C. lutea	7,566	3,978	3,577	0,423	0,222	0,199	1,724	0,975
C. de Pitayo C. Pitayensis	7,463	2,340	5,123	1,562	0,765	0,222	1,467	1,114

Nach Berichten von Gehe & Co.*) betrug die Ernte der *Chinarinden-Cultur* auf *Java* im Jahre 1889 in den Privatplantagen 1936935 kg, in den Regierungsplantagen 450000 kg, total also 2386935 kg, und der Gehalt an schwefelsaurem Chinin betrug

*) Handelsber. v. Gehe & Co. September 1890, 12.

in den Privatplantagen 4,06 % d. s. 78733 kg.,
in den Regierungsplantagen 4 % d. s. 18000 kg.,
obgleich von 67 Pflanzern nur 42 ernteten, 25 dagegen wegen des zu niedrigen Preisstandes überhaupt nicht einsammeln liessen. Der Ertrag für das laufende Jahr (1890) wird auf 2800000 kg Rinden (bei 4 % Gehalt = 112000 kg schwefelsaures Chinin) geschätzt.

Mit Ausnahme der Medicinal-Rinden wurden in den hauptsächlichsten Rindendistricten producirt 1889:

auf Ceylon	105000	kg,
auf Java	96733	„
in British-Indien	26000	„
in diversen Ländern	18000	„
total	245733	kg

schwefelsaures Chinin, in den Rinden berechnet, während der Chininconsum pro 1889 auf nur 205000 kg geschätzt wird. Der damalige Gesammtbestand von Chinabäumen auf Java umfasst 40000000, welche ein Quantum von 40000000 kg Rinde oder 1200000 kg Chinin repräsentiren, und der Bestand auf Ceylon und British-Indien kann je auf mehr als 20000000 Bäume angenommen werden.

Die *Rindenausfuhr von Ceylon**) ist in stetiger Abnahme begriffen. Sie betrug (berechnet 1. October bis 30. September):

1888/89	10.798.463	Pfd.
1887/88	11.704.932	„
1886/87	14.438.260	„
1885/86	15.364.912	„
1884/85	11.678.360	„
1883/84	11.492.947	„

Die *Ausfuhr Java's***) ist dagegen fortdauernd steigernd, sie betrug:

1888/89	4.520.207	Pfd.
1887/88	3.772.451	„
1886/87	2.651.719	„
1885/86	1.771.420	„
1884/85	1.321 569	„
1883/84	989.158	„
1882/83	735 381	„

Der in früheren Jahren so hohe *Chiningehalt der Javarinden* (10—12 %) hat in der letzten Zeit wesentlich abgenommen. Die in den letzten 3 Jahren auf den jährlichen Auctionen in Amsterdam verkauften Ledgeriana- und Hybridenrinden enthielten nur ca. 4 % Chinin. Der Grund hierfür ist wohl in dem Umstande zu suchen, dass auf manchen Plantagen infolge der niedrigen Bewerthung nicht die nöthige Sorgfalt auf die Steigerung des Chiningehaltes verwen-

*) Gehe's Handelsber. 1890, April 14.
**) Apoth.-Ztg. V, 1890, 448.

det wurde. Dieser Preisniedergang ist nicht zum wenigsten auf Kontrakte zwischen Chininfabrikanten und Rindenpflanzern zurückzuführen, welche dahin lauten, dass der Rindenpreis dem Chininerlös am Tage der Ablieferung entspricht.

Nach Berichten von Gehe & Co.*) ist von *Bolivien* im Jahre 1889 bereits ein Quantum hochprocentiger cultivirter Calisayarinden eingetroffen, welches mit den von Central-Amerika, Columbien und Ecuador zugeführten Rinden zusammen 16409 Ballen oder 2182300 Pfd. erreichte. Auch von Portugiesisch-Afrika kamen einige hundert Colli cultivirter Rinde mit ca. 2 % Gehalt, während die Ablieferungen von Jamaika an Ausdehnung nicht zunahmen. Der Londoner Stock aller Provenienzen zeigt in den letzten 5 Jahren keine wesentlichen Veränderungen.

Ueber *Chinarindenabkochungen* theilt R. Klisch**) mit, dass sich die Methode mit Säurezusatz als die rationellste erweise. Bei einer 5,68 %igen Rinde betrug beim Abkochen ohne Säure der gewonnene Alkaloïdgehalt 2,4 %, mit Salzsäure 4,8 %.

Moissan und Landry***) berichten über eine neue *aricinhaltige Rinde,* die die fragliche Basis zu 3 bis 3,5% enthält, sodass mehrere Kilo des seltenen Alkaloïds dargestellt werden konnten. Die Rinde kommt in Röhren vor, ist aussen grau und innen röthlich und scheint sonst in ihrem Habitus der von Wigger als China Jaën pallidars s. China Jen beschriebenen falschen Calisayarinde nahe zu stehen. Hesse hat in einer aricinhaltigen Cuscorinde nur 0,62 % Aricin aufgefunden.

Moissan und Landry****) bemerken, dass diese aricinhaltige Chinarinde von den früher als aricinhaltig befundenen Rinden jedenfalls chemisch insofern verschieden ist, als sie weder Chinin nach Cinchonin enthält.

Nach Planchon †) muss die Rinde nichtsdestoweniger nach ihrer Structur als eine echte Cinchonarinde angesehen werden.

T. F. Hanausek ††) macht Mittheilungen über die *Entwickelungsgeschichte der Frucht und des Samens von Coffea arabica L.* Erste Abtheilung: Die Blüthe. Da in letzter Zeit die Kaffeebohnen nicht nur von Coffea arabica L., sondern auch von C. liberica Hiern. und C. stenophylla Don etc. gewonnen werden, so ist das Studium der Entwickelungsgeschichte der Reproductionsorgane für manche Fragen von Bedeutung, welche die Anatomie des Samens unbeantwortet gelassen hat. Der Verfasser kommt im grossen und ganzen zu folgenden Ergebnissen. Der Blüthenstand ist cymös, die Blüthen stehen in Büscheln gehäuft. Die blüthentragenden Zweige tragen höchstens vier Blüthen. Die Nebenblätter von zwei Blättern befinden sich am Stamme zwischen den

---

*) Handelsbericht v. Gehe & Co. April 1890, 15.
**) Apoth.-Ztg. 1890, 5. 783.
***) Comptes rend. T. CX, p. 469, durch Pharm. Ztg. 1890. 35, 231.
****) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 337.
†) Journ. de Pharm. 1890, 377.
††) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygien. 1890, 237.

letzteren in Gestalt dreieckiger Platten. Kelch und Krone sind pentamer und regulär gebaut. Der Kelch ist auf 5 äusserst kleine Zipfel reducirt. Die Kronentheile alterniren mit den Kelchzipfeln, die Praefloration der Krone ist induplikativ-rechtsgedreht. Alternirend folgen die fünf Stamina und das aus zwei Karpellen gebildete Gynaeceum, das gewöhnlich quer zur Abstammungsaxe steht. Meistens sind zwei Vorblätter in transversaler Stellung vorhanden. Das Gynaeceum ist von einem kurzen Stiele getragen und trägt am Scheitel peripherisch die 5 Kelchzähnchen; der scharf umschriebene Centraltheil, eine Art Stempelscheibe, geht in den ebenfalls scharf abgesetzten Griffel über, der mit den Stamina ziemlich gleiche Länge hat und eine zweilappige Narbe trägt. Die Stamina besitzen verhältnismässig kurze Filamente, dagegen kräftig entwickelte dithecische Antheren mit introrsen Fächern, die in der Jugend zusammengedrückt vierkantig sind, bei der Reife an den Seiten sich mit je einer Spalte öffnen und nach dem Ausstäuben sich schraubig zusammenziehen. Wegen ihres systematischen Baues und der rein weissen Kronfarbe macht die Blüthe einen vortheilhaften Eindruck, und zieht man noch die grosse Blüthenzahl eines Kaffeestrauches in Betracht, so ist es erklärlich, dass die Beobachter nicht genug den herrlichen Eindruck hervorheben können, den eine in Blüthe stehende Kaffeeplantage macht. Die Blüthen haben einen angenehmen, feinen Geruch; dieser und die weisse Blüthenfarbe weisen darauf hin, dass der Kaffeebaum eine entomophile Pflanze sein muss. Durch Beobachtungen der in Karakas gepflanzten Bäume ist festgestellt worden, dass die Blüthen derselben proterandrisch sind. Neben normalen Zwitterblüthen sind mit derberen Hüllen versehene rein weibliche Blüthen von längerem Dasein beobachtet worden. Der vom Verfasser sehr eingehend geschilderte histologische Bau der Blüthenorgane bietet keine besonderen Eigenthümlichkeiten. Verf. schliesst seine erste Abhandlung mit einigen Bemerkungen über das Gynaeceum. Dasselbe ist typisch zweifächerig. In jedem Fache ist ein Ovulum enthalten, dessen Placenta der Fachscheidewand und zwar scheitelständig inserirt. An der Aussenfläche des unterständigen Fruchtknotens sind sehr kurze Höckerchen vorhanden, welche vom Verfasser für Hervorragungen der Oberhaut des Fruchtknotens, auf deren Scheitel sich gewöhnlich ein Spaltöffnungsapparat befindet, gehalten werden. Einzelne Zellen enthalten reichlich Kalkoxalat als Krystallsand.

Walter*) fand in verschiedenen Sorten von *Coffea arabica* einen Coffeïngehalt von 0,54—1,24 %. Der Verlust an Coffeïn beim Rösten betrug durchschnittlich 0,04 %.

Kaffeecultur in Arabien. Nach Deflers**) kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Kaffeebaum afrikanischen Ursprungs

*) Pharm. Rec. 1890. p. 176, d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 335.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 65 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 607 u. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 434.

und das Land der Gallas und das Gebiet von Harrar sein eigentliches Vaterland ist. Die Einführung in Arabien geschah offenbar während der abyssinischen Eroberung nach dem Falle des Himjaritenreiches, etwa ein Jahrhundert vor Muhamed. In Jemen sind die Hauptcentren der Kaffeeproduction: der obere Lauf des Wadi Laâ, auf den Kaukâbonbergen, o.-s.-östlich von Loheia; der Dsjebbel Melhau und der Dsjebbel Hofásch, auf dem rechten Ufer des Wadi Surdûd, ebenso der Westabhang des Plateaus von Hadur, am Ursprung des genannten Flusses; das Plateau von Harâz, o.-s.-östlich von Hodeidah, zwischen dem Wadi Surdûd und Wadi Sahâm; Dsjebbel Bura und Dsjebbel Reina, die Berge von Bilâd Anis und Boni Mattar, am linken Ufer des Wadi Sahâm; die Berge von Ossab, am rechten Ufer des Zebîdi; Dsjebbel Ras zwischen Haes und Udein; Dsjebbel Habeschi und Bilâd-el-Hodgeria zwischen Táez und Mekka, endlich der District von Jafiah, n.-n.-östl. von Aden, an der Grenze von Hadramant. Das Culturverfahren hat sich seit undenklichen Zeiten nicht verändert; der Anbau auf horizontalen, übereinanderliegenden Terassen an den Bergabhängen geschieht grade so wie vor 120 Jahren. Das sorgfältig gelockerte und gejätete Erdreich ist an den Rändern gewöhnlich von Schatten gebenden Bäumen umgeben und viele Plantagen werden während der trocknen Jahreszeit von einem auf der obersten Terasse belegenen Reservoir bewässert. Die zum Auspflanzen benutzten Samen werden vom Perikarp befreit in einer leichten Schicht Asche getrocknet. Von October bis December werden die Samen in gut gedüngtem Erdreich gepflanzt, mit Zweigen bedeckt vor der Sonnengluth geschützt und wöchentlich mindestens einmal begossen. Nach 6—7 Wochen bringt man die vorsichtig herausgenommenen, in Matten eingeschlagenen jungen Pflanzen auf das zu bepflanzende Terrain, pflanzt sie in Reihen in Abständen von 0,8—1 Meter, begiesst zweimal monatlich und düngt nach Erfordern. Der Baum trägt in 2 bis 4 Jahren. In Harâz benutzt man die von Vögeln entleerten Samen, die angeblich kräftigere Bäume liefern sollen, zum Auspflanzen. Das Perikarp der an der Sonne getrockneten Frucht wird gepulvert und unter dem Namen Kischs zur Bereitung eines gleichnamigen Getränkes benutzt, das man mit Ingwer und anderen Gewürzen aromatisirt und das bei den Arabern den aus gemahlenen Bohnen dargestellten Kaffee der Türken ersetzt. Die Kaffeefrüchte kommen aus dem Innern im rohen Zustande unter dem Namen Kafel in Karraraz (Mattensäcken) zu den Küstenorten. Der Hauptexport findet vom Hafen Hodeidah statt. In den Hafenorten werden die Kaffeebohnen von dem Perikarp getrennt. In Hodeidah geschieht dies noch vermittels Handmühlen, in Aden schon seit längerer Zeit in englischen Stampfbüchsen. Die letzteren liefern 50 % Kaffee, 35 % Hülse und 12,5 % Abfälle.

Ueber die in den englischen Colonien mit *Coffea liberica Hieron.* angestellten Versuche berichtet ein Pflanzer in Ceylon nach 15jähriger Erfahrung, wie folgt:

Der Baum ist wenig den Angriffen von Pilzen ausgesetzt, erreicht nach 15 Jahren eine Höhe von 10 m, trägt nicht vor dem fünften Jahre, dauert aber länger als C. arabica. Seine Wurzeln gehen nicht tief und schützen ihn so vor Trockenheit, seine Blüthen dauern nur einen Tag, während die Beeren unbedenklich einige Wochen hängen bleiben können, wenn sie reif sind, und somit die Ernte nach Belieben erfolgen kann.

Coffea arabica giebt hingegen schon im zweiten Jahre Früchte, die 10 % mehr gelten als die von Coffea liberica. Das Ausreifen der Beere von C. liberica erheischt im Gebiete des Südwestmonsums meist volle 14 Monate, so dass der Baum oft reife und halbreife Früchte neben prächtigen, wohlriechenden Blüthen trägt. Da die Frucht zu hart, um die Samen herauszulösen, „rottet" man sie, d. h. man lässt sie durch eine leichte Gährung aufweichen. Die Blätter erreichen 45 cm Länge und 20 cm Breite*).

E. M. Arndt**) berichtet in einer Arbeit *„Ueber Brechwurzel und Emetin"* über das Auftreten einer flüchtigen Base neben dem Emetin in der officinellen Wurzel von *Psychotria Ipecacuanha W.*, sowie über die qualitativen und quantitativen Bestimmungen von Emetin und eine daraus folgende Werthbestimmung der Brechwurzel. Bei Anwendung der Podwyszotzky'schen Methode zur Gewinnung von Emetin beobachtete Verf. Erscheinungen, welche eine flüchtige Base vermuthen liessen. Zur Darstellung dieses flüchtigen Körpers wurde ein Gemisch von Brechwurzel, Natriumcarbonat und Eisenchlorid mit Wasser einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf destillirt und das Destillat in einer mit wenig Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Der Inhalt der Vorlage wurde alsdann auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Barythydrat destillirt. Das übergehende Destillat enthielt die unzersetzte Base und diente zur Darstellung verschiedener Salze. Die Base, welche auf Glasplatten bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur der Verdunstung überlassen war, bildete schliesslich eine klare, dickliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte starke Fluorescenz zeigte und nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sich mit dem Cholin identisch erwies. Im Anschluss hieran berichtet Arndt über einige charakteristische Alkaloïdreactionen des Emetins, sowie über die quantitative Bestimmung desselben, welche ca. 1 % ergab. Als besonders geeignete Methode zur Feststellung des Emetingehaltes empfiehlt er die Titration mit Normal-Kaliumquecksilberjodid.

Zum Emetingehalt der Brechwurzel macht A. L. Johnson***) die folgenden Mittheilungen. Verfasser untersuchte kürzlich ein Muster von *gepulverter Ipecacuanha-Wurzel*, welches beim Titriren mit Mayer's Reagens den überaus hohen Gehalt von 4,1 % Emetin ergab. Bisher wurde der Emetingehalt der Droge durchschnitt-

---

*) Kew. Bulletin No. 47. Nov. 1890, p. 247 d. Apoth.-Ztg. V, 1890, 749.

**) Apoth.-Ztg. V, 1890, 780.

***) Pharm. Post 1890, 23, 114.

lich auf 1 % angegeben und nur wenige Autoren führen auf Grund der Zenoffsky'schen Arbeit aus dem Jahre 1872 ein Maximum von 3,75 % an. Johnson befolgte bei seinen Untersuchungen die bekannte Methode Dragendorff's, modificirt durch Lyons. Fünf Versuche mit der fraglichen Droge ergaben folgendes Resultat:

1. = 4,23 % Emetin
2. = 4,13 „ „
3. = 4,08 „ „
4. = 4,09 „ „
5. = 4,23 „ „

J. B. Nagelvoort bestimmte das Alkaloïd gewichtsanalytisch in derselben Droge nach der von Kremel (Pharm. Post 1888, 151) angegebenen Methode und erhielt ebenfalls 4,22 % Emetin.

Von weiteren 75 Untersuchungen, die Johnson vorgenommen hat, ergaben 6 Proben über 3,5 % Emetin, 22 über 3 %, während nur etwa ein halbes Dutzend — nicht ganz 6 % der ganzen Zahl der Proben — unter 2 % Emetin enthielten. Der Durchschnittsgehalt von Alkaloïd bei den 75 Proben war 2,71 %. Aus diesen Untersuchungen scheint daher zu folgen, dass Brechwurzel mit 1 % Emetingehalt ebenso eine Ausnahme bildet als der hier erwähnte Fall mit 4 % Alkaloïdgehalt.

Rutaceae.

Murraya Koenigii Spreng. von P. S. Mootooswamy *). Dieser kleine, wegen seines Wohlgeruchs bekannte Baum gehört zu den Rutaceen, hat gefiederte Blätter, mit abwechselnden, eiförmigen, schwach gesägten Fiederblättchen, rispenartigen Blüthenstand, die Blüthen sind klein und weiss, sich bei heissem Wetter erschliessend und zeigen 5 ausgebreitete Petala; der Kelch ist fünfspaltig. Die Frucht ist eine einsamige Beere. Die Pflanze wächst auf hügeligem Gebiete in den Dschungeln von Südindien. Man cultivirt sie auch wegen ihrer wohlriechenden Blätter, die als Gewürz dienen, in den Gärten, und schon im Sanskrit wird sie als Gewürz bezeichnet. In der Volksheilkunde kennt man sie als aromatisches, wärmendes Magenmittel. Ihre medicinischen Eigenschaften bewahren sie auch in getrocknetem Zustande. Magenbeschwerden und Diarrhöen werden mit Blätterabkochung geheilt, oft in Verbindung mit Tamarinden. Die Blätter von Murraya Koenigii, in Verbindung mit Bestandtheilen von Mangifera Indica L., Solanum pubescens, Trigonella Foenumgraecum L., Phyllanthus Emblica L., Feronia elephantum Corr. und Carum copticum geben im gestossenen Zustande ein weit verbreitetes adstringirendes Pulver. Hiervon giebt man Kindern 3 bis 5 grains in Honig, Erwachsenen 15 bis 30 g. Nach den Angaben Dr. Roxburghs wendet man Wurzel und Rinde der Murraya Koenigii zur Heilung von Ausschlägen und gegen Schlangenbisse an. Aus den

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890. No. 1064, 423.

Samen extrahirt man ein durchsichtiges, gelbes Oel, das als Simaboleeöl bekannt ist. — Nach den chemischen Untersuchungen von J. G. Prebble liefern die Blätter bei der Destillation eine kleine Quantität flüchtigen Oeles, das demjenigen gleicht, das von den Blättern von Aegle Marmelos Corr. erhalten wird. Aetherischer Alkohol entzieht den Blättern gegen 7½ % grünschwarzes, amorphes, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol lösliches Harz, das sich jedoch wenig in Eisessig und Petroleumäther und gar nicht in Essigäther löst. Mit H_2SO_4 giebt es eine smaragdgrüne Färbung. Die den Blättern eigene Bitterkeit schreibt man einem Glykosid zu, das man vorläufig Koenigin genannt hat. Dasselbe besteht aus schwer in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen, seine Lösung wird durch Gerbsäure, Bleiessig und Eisenoxydsalze, nicht aber durch Alkaloïdreagentien gefällt.

Peganum Harmala L. Diese im nordwestlichen Indien, in Vorderasien, Nordafrika und südlicheren Europa vorkommende krautige Rutacee besitzt mild narkotische Eigenschaften und ähnelt in ihrer Wirkung in gewisser Hinsicht der von Cannabis. wirkung. Sie findet Benutzung als Wundmittel, ferner bei Magenschmerzen und giebt einen gelben Farbstoff, der als Zusatz zu braunen und rothen Farben beliebt ist*).

Sapindaceae.

Gehe & Co.**) berichten über *Lungan*, Frucht von *Nephelium longanum Camb.* Sowohl die getrockneten Früchte wie ein dem Tamarindenmus ähnliches Mus kommen in den Handel. Es wird angegeben, dass von Kanton in den 80er Jahren ca. 20000 Piculs Früchte (1200000 kg) und ca. 2000 Piculs Mus ausgeführt worden sind, wozu jedenfalls Formosa, welches gegen 12000 Piculs jährlich ausführt, einen Theil lieferte.

Nach dem Bericht von Gehe & Co.***) werden von den chinesischen *Leitschies*, den Früchten von *Nephelium Litchi Camb*, von Kanton bei umfangreichem Consum im Lande noch ca. 7500 Piculs (450000 kg) jährlich ausgeführt.

Saxifragaceae.

Schimmel & Co.****) berichten, dass sie die Rinde von *Ceratopetalum apetalum*, eines der australischen Flora angehörenden 60—70 Fuss hohen Baumes, stark *cumarinhaltig* gefunden haben. Noch reicher an *Cumarin* ist das demselben Baum entnommene Harz.

Scitamineae.

Die Saugorgane der Scitamineensamen von A. Tschirch†).

*) Chem. and Drugg. 1890. p. 541 d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 239.

**) Handelsber. v. Gehe & Co. April 1890, 21.

***) Handelsber. v. Gehe & Co., April, 1890, 21.

****) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 51.

†) Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. der Wissenschaften in Berlin 1890, Febr.

Während seines Aufenthaltes auf Java hat der Verfasser in dem Laboratorium des botanischen Gartens in Buitenzorg eine ganze Reihe von Keimungsversuchen mit Samen tropischer Gewächse ausgeführt. Aus der Fülle der Erscheinungen, welche das Studium der Keimungsverhältnisse darbietet, hat der Verfasser unter anderem das Vorkommen von Amylodextrin, welches von ihm zuerst in den Arillen von Myristica fragrans aufgefunden war, in den Arillen für eine grössere Anzahl von Fällen nachgewiesen, das Auftreten von Sekreten in den Reservebehältern der Samen entwickelungsgeschichtlich verfolgt und das Vorkommen von Körpern aus der Classe der Gerbstoffe im Samenkern endgültig dargethan. Vor allem aber kam es ihm darauf an, die Existenz eines Saugorganes bei denjenigen endosperm- bezw. perispermhaltigen Samen der Monokotylen nachzuweisen, bei welchen ein solches bisher nicht bekannt war. Es ist in der That dem Verfasser gelungen, sowohl bei den Zingiberaceen- wie den Marantaceen-, Cannaceen- und Musaceensamen ein Saugorgan aufzufinden. Bevor der Verfasser die Specialdarstellung seiner Untersuchungen beginnt, giebt derselbe eine Schilderung einer Einrichtung, mit welcher die Samen dieser Familien zur Sicherung der Keimung ausgerüstet sind. Sie zeigen nämlich an der Stelle, wo der Keimling an die Samenschale herantritt, die zugleich die Austrittsstelle der Radicula bei der Keimung ist, eine Unterbrechung der Samenschale. Die so über der Radicula entstehende Oeffnung ist aber wiederum durch einen harten Pfropf verschlossen, der, keilförmig nach innen verjüngt, auch bei starkem Druck nicht von aussen nach innen hineingetrieben, wohl aber beim Keimen durch die mit dem Pfropf verwachsene Radicula herausgehoben und beseitigt werden kann, und in der That herausgeschoben wird. Während durch diese Einrichtung beim ruhenden Samen das Eindringen von Wasser, Schimmelpilzen etc. verhindert wird, ermöglicht sie beim Keimen das ungehinderte Hervordringen der Radicula und verhindert das Sprengen der Samenschale, wodurch der Contact des Saugorgans mit dem auszusaugenden Endosperm in Frage gestellt würde. — Bezüglich der morphologischen Verhältnisse der Zingiberaceensamen (Elettaria speciosa, Elettaria Cardamomum, Gattungen von Amomum und Alpinia u. a.) hat der Verfasser gefunden, dass in den gegen den Pfropfen zu liegenden Theilen des Samens den Keimling kein Endosperm umgiebt, wodurch der letztere in zwei ungleich ausgebildete Theile geschieden wird. Der vom Endosperm umgebene Theil ist langgestreckt-keulig; dann verjüngt sich der Keimling halsartig und die obere, der Samenbasis entsprechende Partie bildet einen breiten Kegel mit flacher Basis. Der keulige Theil ist das Saugorgan. Es zeigt keine besondere Differenzirung. Der kegelartig ausgebildete Theil ist der Keimling im engeren Sinne. Er lässt die Anlage eines Vegetationsprunets der Plumula und einer Radicula wahrnehmen. Bei der Keimung bleibt das Saugorgan im Samen stecken. Der Keimling schiebt zunächst dadurch, dass sich der halsartige Theil stark streckt,

den Verschlusspfropfen der Samenschaale heraus. Erst nach dem Hervortreten des Keimlings wendet sich das Würzelchen nach unten und die von einem tutenförmigen Blatte (Coleoptile) umscheidete Plumula nach oben. So kommt es, dass das junge Keimpflänzchen durch ein langes fadenartiges, der Basis des scheidenartigen Kotyledon angefügtes Anhängsel — dem gestreckten Halstheil des Keimlings — mit dem im Samen stecken bleibenden Saugorgane verbunden ist und so lange verbunden bleibt, bis letzteres alle Reservestoffe aus dem Samen aufgesogen hat. Stets enthält das Perisperm Stärke, das Endosperm Proteïnkörner.

Bei den nur ein Perisperm besitzenden Samen der Familie der Cannaceen besitzt das Saugorgan eine keulenförmige Gestalt, zwischen ihm und dem vegetativen Theile des Keimlings ist eine Einschnürung deutlich wahrzunehmen. Ein Propf ist nicht vorhanden, wohl aber ist die Samenschaale durch das Auseinanderweichen der Palissaden — Sclereïden — von einer sichelförmigen Oeffnung durchbrochen. Bei der Keimung, welche mit derjenigen der Zingiberaceen grosse Aehnlichkeit hat, bleibt das Saugorgan im Samen stecken. Sein aus dem Samen herausragender Stieltheil ist dem Rücken der Keimblattscheide angefügt.

Bei den Marantaceen ist das Saugorgan fadenförmig, an der Spitze hakenförmig umgebogen und geht, ohne eine wesentliche Einschnürung zu bilden, direct in den eigentlichen Keimling über. Bei den Musaceen besitzt das Saugorgan eine breite scheibenförmige Gestalt. Es gleicht mehr dem Scutellum der Gräser und bleibt bei der Keimung im Samen stecken. — Ferner hat der Verfasser ein Saugorgan nachgewiesen bei den Cyperaceen, Araceen, Lemnaceen, Typhaceen, Pandanaceen, bei den Enantioblasten, Liliifloren und Bromeliaceen. Derselbe kommt daher zu dem Schlusse, dass allen Monokotylensamen mit Endo- bezw. Perisperm auch ein Saugorgan zukomme, wodurch ein weiterer wichtiger Unterschied dieser Abtheilung des Pflanzenreiches von den Dikotylen aufgedeckt worden ist.

Den Orchidaceen, Potamogetonaceen, Alismaceen und Hydrocharitaceen fehlt ein als Endosperm bezw. Perisperm entwickeltes Speichergewebe. Dieselben können also auch ein Saugorgan nicht besitzen. Dennoch zeigen sie Bildungen, die demselben als morphologisch äquivalent zu betrachten sind. Die Ansichten über die morphologische Bedeutung der Saugorgane sind ausserordentlich verschieden. Einige betrachten dieselben als einen Kotyledon, andere als einen Theil des Kotyledons oder als eine Wucherung der Wurzel oder des Stengeltheiles der Plumula Noch andere schliessen sich der Nägeli'schen Ansicht an, dass der Embryo der Phanerogamen überhaupt noch keine Differenzirung in Caulom-, Rhizicom- und Phyllombildungen zeige, sondern als ein Thallom aufzufassen sei, an dem sich erst diese Bildungen entwickeln. Nach Ansicht des Verfassers deuten alle Beobachtungen darauf hin, dass der Kotyledon bei der Bildung der Saugorgane meist mehr oder weniger betheiligt ist, sie jedoch allein den Kotyledon

nicht darstellen. Eine allgemein gültige Ansicht für alle Saugorgane lässt sich nicht aussprechen, es empfiehlt sich vielmehr, in jedem einzelnen Falle durch Keimungsversuche die Sache klarzulegen.

Das Saugorgan bildet mit der Keimblattscheide eine Einheit bei Elettaria, Canna, Musa, Phönix, Asphodelus, Dianella, Aristea, Commelina. — Indessen auch ohne Betheiligung des als Kotyledon angesprochenen scheidigen Blattgebildes (der Coleoptile) kann das Saugorgan entstehen, wie der Verfasser an der Bromeliacee Guzmannia nachgewiesen hat.

Von grosser Wichtigkeit für die morphologische Deutung ist die Betrachtung der endospermfreien Samen der Monokotylen. Sie besitzen ein dem eigentlichen Embryo seitlich anliegendes, den letzteren nicht selten um das Vielfache an Mächtigkeit übertreffendes Gewebe, welches in seiner Lage und Ausbildung grosse Aehnlichkeit mit dem Saugorgane der endospermhaltigen Samen hat. Dieses merkwürdige Gebilde ist als ein hypokotyles Glied oder als Keimknöllchen aufgefasst worden. Treub hat dieselben auch bei den Gefässkryptogamen aufgefunden und als „Protokorme" bezeichnet. Der Verfasser betrachtet diese Gebilde als funktionslose Saugorgane, welche sich von den eigentlichen Saugorganen auch noch dadurch unterscheiden, dass sie nothgedrungen die Samenschaale sprengen müssen, um zur Entwickelung zu gelangen.

Scrofularinaceae.

Digitalis purpurea L. Als botanisches Kuriosum erwähnt J. Wetzel*) ein in den Garten verpflanztes Exemplar von Digitalis purpurea, das an der Spitze der Blüthentraube eine grosse Blüthenglocke, sehr abweichend von der gewöhnlichen Blüthenform entwickelt hatte. Die Blüthe war von zahlreichen Kelchblättern umgeben und der Fruchtknoten durch ein Gewirr von Blattformationen ersetzt.

Ueber die *Lavendelkultur in England* hat Holmes**) neuere Angaben von Sawer publicirt. Nach S. sind milde feuchte Winter verderblicher als strenge, indem sich in ersteren oft frühzeitig junge Triebe bilden, die bei späterem Frostwetter zu Grunde gehen. Man darf die Reihen der Lavendelpflanzen nicht zu dicht machen, weil die Pflanzen sonst bei der Einsammlung, die oft der Witterung wegen sehr rasch geschehen muss, beschädigt werden. Die Einsammlung darf nur bei trockenem Wetter stattfinden, weil sonst die Blüthen an Duft verlieren.

Die Destillation muss an demselben Tage ohne vorherige Maceration geschehen, die Blüthen dürfen vorher nicht in Haufen liegen. Die Destillation ist schon nach einer Stunde beendet; was später übergeht, ist schwereres Oel von unangenehmem Kraut-

---

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 570.

**) Pharm. Journ. Transact. d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 196. Irrthümlich hier statt unter den Labiatae angeführt.

geruch. Zusatz von Spiritus zu frischem Oel ist zu vermeiden, da leicht eigenthümliche Aetherbildung eintritt, welche den Geruch wesentlich verschlechtert.

Die Blätter von *Verbascum Thapsus L.* enthalten nach Adolph Latin*) 0,8 % krystallinisches Wachs, eine Spur flüchtigen Oeles, 0,78 % in Aether lösliches und 1 % in Aether unlösliches Harz, welch letzteres aber in absolutem Alkohol löslich ist, eine kleine Menge Gerbstoff, einen Bitterstoff, Zucker, Schleim und die übrigen gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile. Der Feuchtigkeitsgehalt eines an der Luft getrockneten Musters betrug 5,90 % und die Asche 12,60 %. Latin ist der Meinung, dass man den Bitterstoff am besten durch Erschöpfen der Droge mit Alkohol, Abdampfen des Auszuges, Auflösen der abgedampften Masse in Wasser und Behandeln mit Aether oder Chloroform erhalten könne. Es gelang ihm nicht, denselben in krystallinischer Form zu gewinnen. Er fand weiter, dass der Bitterstoff in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform löslich ist und einen ausgesprochen bitteren Geschmack besitzt, jedoch weder deutliche Glykosid- noch Alkaloïdreactionen giebt.

Silenaceae.

Zur *Kenntnis der weissen Seifenwurzel* liefert F. A. Flückiger**) nachfolgenden Beitrag: Bereits in der hippokratischen Medicin findet eine Arzneipflanze Namens Struthion bei Frauenkrankheiten Verwendung, die von Celsus sowohl als auch von Dioscorides unter gleichem Namen als eine zum Waschen von Wolle dienende Wurzel beschrieben wird. Wie allgemein diese Pflanze benutzt wurde, geht daraus hervor, dass Dioscorides 8 verschiedene Namen für dieselbe angiebt (Lanaria bei den Römern, Oinó bei den Aegyptern etc.). Als Reinigungsmittel für Wolle sowie aber vor allem wegen ihrer Heilwirkungen wird die Pflanze erwähnt in den Schriften von Plinius, Columella, Scribonius Largus, Marcellus Empiricus und Alexander Trallianus. Wenig Beachtung wird während des Mittelalters dem Struthion geschenkt und findet sich nur in der Litteratur der Araber eine kurze Notiz darüber. Als man endlich wieder begann, die Schriften des Dioscorides zu prüfen und mit der Natur zu vergleichen, kam man auch auf das verschollene Struthion zurück; doch wussten Leute wie Valerius Cordus, Fuchs, Matthiolus wenig damit anzufangen. Fuchs und Matthiolus hielten sie für eine Caryophyllacee, Lobelius hingegen sprach sich gegen diese Auffassung aus. In seinen Schriften bildet nun ferner Matthiolus eine in Italien stellenweise häufige Lychnis ab unter dem Namen ὠκιμοειδές, ocimastrum und unter dieser Bezeichnung wird dieselbe gleichfalls von Luca Ghini in Bologna erwähnt, ja ein Schüler dieses Gelehrten, Anguillara führt sogar an, dass die Deutschen das „Ocimoides" für das Struthium oder Lanaria hielten, spricht jedoch

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62. No. 2. 71.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 192.

eine bestimmte eigene Meinung hierüber nicht aus. Erst ein Apotheker Namens Imperato schilderte 1599 ausführlich die in Unteritalien offenbar allgemein gebrauchte „Lanaria" als eine der Saponaria und Lychnis („Ocimoides" Anguillara's?) ähnliche Pflanze.

Der von Linné willkürlich der Gattung Gypsophila beigegebene Speciesname Gypsophila Struthium gab Veranlassung, in dieser Pflanze das von Theophrast, Dioscorides, Plinius etc. beschriebene Struthium zu erblicken. Von dieser Species Gypsophila Struthium leitete man nun, ob mit Recht mag dahingestellt bleiben, die grosse weisse Seifenwurzel ab, welche vor ca. 60 Jahren in Deutschland und Frankreich aus Aegypten, Kleinasien und Sicilien unter dem Namen Radix Saponariae alba aegyptiaca s. levantica und Radix Saponariae hispanica (letztere Bezeichnung vermuthlich von der spanischen Pflanze Gypsophila Struthium herrührend) eingeführt wurden. Von der hier in Rede stehenden Wurzel, die wohl kurzweg als grosse weisse Seifenwurzel bezeichnet wird, finden sich in pharmakognostischen Werken eingehende Schilderungen und Abbildungen.

Im Jahre 1889 kamen Flückiger, als er in Catania die Süssholzfabrik des Sig. Bernando Fichera besuchte, grosse Vorräthe der genannten Wurzel zu Gesicht und war Verf. sogar im Stande, eine vollständige Pflanze in blühendem und samentragendem Zustande zu erlangen Dieses sicilianische Seifenkraut Gypsophila Arrostii (Prof. Gussone gab der Pflanze den Beinamen Arrostii nach Arrosto, einem Apotheker in Messina, welcher 1819 auf der Insel Volcano die Borsäure nachgewiesen hat) erwies sich als vollständig übereinstimmend mit einem aus dem Berliner Herbarium entnommenen Originalexemplar von Gussone und entsprach auch der von Boissier gestellten Diagnose, sowie der 1599 von Imperato beschriebenen Lanaria. Ausser der Gypsophila Arrostii beschreibt und unterscheidet nun Boissier noch die aus Kleinasien stammende Gypsophila paniculata L. In Betreff der Wurzeln dieser beiden Arten zeigte sich vollständige Uebereinstimmung. Der in chemischen Schriften wiederholt erwähnte Saponingehalt in den Wurzeln von Gypsophila Struthium ist nicht ausschliesslich auf die spanische Pflanze zu beziehen, sondern auf Gypsophila Arrostii oder G. paniculata. Nach den vorstehenden Berichten möchte man wohl geneigt sein, mit Imperato in Gypsophila Arrostii das Struthion der alten Welt zu erblicken. Dagegen spricht jedoch der Umstand, dass Plinius jene Droge Radicula nennt, während die gewaltige Wurzel der G. Arrostii sicherlich nicht als Würzelchen zu bezeichnen ist. Ist nun die Frage, welche Pflanze das Struhtion der alten Welt war, noch unentschieden, so glaubt doch Verf. mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die in den zwanziger Jahren eingeführte grosse weisse Seifenwurzel nicht der Gypsophila Struthium zugeschrieben werden darf, sondern in Süditalien von der G. Arrostii, in Kleinasien von G. paniculata L. stammt.

Simarubaceae.

Auf der letzten Drogenauction in London wurden als *Koloquinten* Früchte angeboten, die von einer in Indien, Aegypten etc. häufig wachsenden Simarubacee, Balanites Roxburghii Planch abstammten *).

Ueber die Bestandtheile der Samadera Indica Gärtn.. Von J. L. B. v. d. Mark und C. A. C. Kruyder **). Samadera Indica ist ein Baum, welcher in Travancore und Cochin wächst. Die Rinde hat fieberwehrende Eigenschaften, das Oel aus den Samen wird angewendet bei Rheumatismus, die Blätter werden äusserlich angewendet bei Erysipelas, eine Abkochung des Holzes wird angewendet als Febrifugum und als Tonicum.

Verfasser haben aus den Samen und der Rinde 15 Bestandtheile abgeschieden. Die wichtigsten sind: ein Glykosid, das in weissen Krystallen erhalten wurde, welche an der Luft zerfliesslich, in Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind, nicht bitter schmecken und mit concentrirter Schwefelsäure schön violett gefärbt werden, und ein Alkaloïd. Die verschiedenen Bestandtheile sollen näher untersucht werden.

Solanaceae.

Ueber die Bestandtheile von Anisodus luridus (Scopolia lurida (L. et O.) Dun.) von Carl Siebert ***). Zur Untersuchung gelangten 900 g des frischen blühenden Krautes dieser in Nepal (Himalayagebirge) einheimischen Solanacee und 1200 g der theilweise verwelkten und nach dem Sammeln der Samen gesammelten Pflanze. Die beiden Parthien wurden gesondert im zerkleinerten Zustande mit Weingeist (90 %) erschöpft, die Auszüge durch Destillation vom Weingeist befreit, der Rückstand mit Ka_2CO_3 alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Während der Aetherrückstand aus den blühenden Pflanzen bei fractionirter Fällung der salzsauren Lösung mit Goldchlorid grössere Mengen Hyoscyamingoldchlorid (Schmp. 158 bis 160°) lieferte, konnten aus der verwelkten Pflanze auf demselben Wege nur geringe Mengen Atropingoldchlorid (Schmp. 136 bis 138°) gewonnen werden. Die Versuche, aus der blühenden Pflanze Atropin und Hyoscin zu isoliren, lieferten ein negatives Resultat.

Die echte Mandragorapflanze *Atropa Mandragora*, welche bei vielen Völkern der alten Welt in medicinischem Gebrauche war, ist einheimisch in Palästina, Syrien, Kleinasien sowie der östlichen Türkei. Sie ist ohne Stengel, die büschelig grundständigen Blätter sind ganzrandig, wellig und eiförmig. Dazwischen erheben sich Blüthenstiele mit weissen stark duftenden Blüthen. Die Frucht ist eine orangefarbene Beere von Muskatnussgrösse. Die Wurzel hat nicht selten eine Form, welche an eine menschliche

*) Pharm. Journ. 1890 p. 1041 d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 344.
**) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chem. en Toxicol. 1890, 2, 48.
***) Archiv d. Ph. 1890, 228, 145.

Figur erinnert, weshalb man ihr früher geheimnissvolle Kraft zuschrieb. In alten Zeiten diente sie als Zaubermittel, galt als Symbol männlicher Kraft, wurde als Talisman getragen und vom weiblichen Geschlechte als Liebestrank geschätzt. Erwähnung geschieht ihrer in der Bibel, bei verschiedenen Klassikern des Alterthums, bei Shakespeare etc. Die Alten gebrauchten die Blätter zu Umschlägen, die gepulverte Wurzel als schmerzlinderndes Narkoticum, besonders bei Operationen *).

In einem von E. Schmidt **) auf der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Rostock gehaltenen Vortrage: *Ueber die Alkaloïde der Atropa Belladonna und einiger anderer Pflanzen aus der Familie der Solanaceen* sucht der Verf. auf Grund einer vom Apotheker Schütte ausgeführten Versuchsreihe die Frage zu entscheiden, ob die Pflanze Atropa Belladonna wirklich Atropin enthält, oder ob das Atropin als Umwandlungsproduct von präexistirendem Hyoscyamin anzusehen ist. Da eine alkoholische Hyoscyaminlösung nach Zusatz von geringen Mengen von Kali- oder Natronlauge ohne Anwendung von Wärme glatt in Atropin verwandelt wird, so war bei der Methode, welche zur Bestimmung des Atropins in verschiedenen Wachsthumsstadien der Wurzel dienen sollte, auf jenen Umstand besonders zu achten. Als Untersuchungsobject diente dem Verf. die bei Giessen (am Hangenstein) auf Basalt wachsende Wurzel. Ein- bis zweijährige sowie alte acht- und mehrjährige Wurzeln wurden zu diesem Zwecke im Frühjahr, als die Blätter etwa die Höhe von 0,1 m hatten, im Sommer, also zur Blüthezeit, und im Herbst zur Zeit der Fruchtreife gesammelt und ergaben nachfolgenden Alkaloïdgehalt.

I. Frühjahrswurzel.

a. jüngere . .	0,127 %	Alkaloïd
b. ältere . . .	0,174 „	„

II. Sommerwurzel.

a. jüngere . .	0,452 %	Alkaloïd
b. ältere . . .	0,358 „	„

III. Herbstwurzel.

a. jüngere . .	0,458 %	Alkaloïd
b. ältere . . .	0,280 „	„

In jüngeren Wurzeln wurde nur Hyoscyamin, in älteren dagegen neben viel Hyoscyamin wenig Atropin gefunden; ohne Einfluss auf den Atropingehalt war die Jahreszeit, in der die Wurzeln gesammelt waren. Die Blätter der wildwachsenden Wurzel zeigten im Frühjahr und Herbst neben Hyoscyamin geringe Mengen von Atropin, während die reifen Belladonnafrüchte fast nur Atropin

*) Brit. med. Journ. 1890, 620 d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 240.
**) Apoth.-Zeit. 1890, V, 511.

enthielten. Gleichgültig für die Qualität der Alkaloïde war das Aufbewahrungsalter. Eine zehn Jahre aufbewahrte Wurzel ergab nur das Vorhandensein von Hyoscyamin.

Im Anschluss an diese Beobachtungen lässt Verf. noch einige Bemerkungen folgen über das nach der neuen Pharmakopöe als Mydriaticum gebrauchte Atropinsulfat. Gemäss der Pharmakopöe wird nämlich ein chemisch reines Atropinsulfat vorgeschrieben, welches bei 183° schmilzt und aus reinem bei 115,5° schmelzenden Atropin darzustellen ist. Da die Schmelzpunkte des Hyoscyamins und des Sulfates dieser Base von den eben angeführten nur geringe Unterschiede zeigen, so ist eine Prüfung auf Reinheit des Atropinsulfates kaum ausführbar und es deshalb sehr erklärlich, wenn das Arzneibuch auf weitere Kennzeichnung dieses Salzes Verzicht leistet. Nach Schmidt ist allerdings ein Unterschied der Salze in ihrem optischen Verhalten möglich, ebenso eine Trennung durch die beiden Golddoppelsalze, doch ist die erste Prüfungsmethode aus gewissen technischen Bedenken, letztere aber deshalb zu verwerfen, da sie in der Hand des weniger Geübten sich als schwierig und unzuverlässig erweisen würde. Die für die Golddoppelsalze gefundenen Schmelzpunkte sind für das Atropinsalz 137—139°, für das Hyoscyaminsalz 160—161°.

Die im Anschluss an die Belladonnawurzel von Schütte untersuchten Stechapfelsamen ergaben neben Hyoscyamin geringe Mengen von Atropin, Hyoscin, bezüglich Oxyatropin. Bei zwei anatomisch gleich gebauten Proben von Duboisiablättern wurde in der einen nur Hyoscyamin, in der anderen nur Hyoscin gefunden. Ferner wurden im Kraute der Kartoffel, in Solanum nigrum, in Lycium barbarum, in Nicotiana tabacum Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloïden, deren nähere Charakterisirung wegen Mangel an Rohmaterial noch unterbleiben musste, aufgefunden.

A. W. Gerrard*) berichtet über den *Alkaloïdgehalt von ein- oder zweijährigem Hyoscyamus.* G. untersuchte drei Muster von einjährigen Blättern und Knospen. Von der zweijährigen Pflanze untersuchte er die Wurzel und Blätter im ersten Jahre und die Zweigenden des zweiten Jahres. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass die einjährigen Blätter und von den zweijährigen Pflanzen die Blätter des ersten Jahres und den Zweigenden des zweiten Jahres gleich in Stärke sind, und dass nur die einjährige Wurzel der zweijährigen Pflanze stärker ist. Ferner geht aus der folgenden Uebersicht hervor, dass die Localität keinerlei Einfluss auf den Alkaloïdgehalt ausübt.

---

*) Vortrag gehalten in der British Pharmaceutical Conference in Leeds, Sept. 1890 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 574.

Hyoscyamuspflanzen	Fundort	Alkaloïdgehalt in Kilo
2jährige Wurzel d. 1. Jahr.	Middlessex	1,602
„ „ „ „	Sussex	1,55
„ „ „ „	Lincolnshire	1,729
„ Blatt „ „	„	0,69
„ „ „ „	Sussex	0,667
„ „ „ „	Middlessex	0,592
„ Zweigende d. 2. Jahr.	„	0,672
„ „ „ „	Sussex	0,68
„ „ „ „	Lincolnshire	0,656
1 jähriges Blatt und Zweigende	Leistershire	0,641
„ „ „ „	Surrey	0,659
„ „ „ „	Middlessex	0,701

Weiter berichtet G. über die Abnahme des Gebrauches von Hyoscyamus und dessen Ersatz durch Belladonna.

Squire*) glaubt nicht, dass die Untersuchungsresultate Gerrard's irgend bedeutender den Marktwerth zweijähriger Blätter des *cultivirten Bilsenkrautes* beeinflussen werden. 1885 wurden zweijährige von S. geerntete Blätter untersucht, wobei sich herausstellte, dass der Alkaloïdgehalt keinen nennenswerthen Unterschied von dem der einjährigen Blätter zeigt.

In Bezug auf die Wurzel ist zu bemerken, dass der Preis derselben als Droge bei der nicht bedeutenden Ernte im Vergleich zu dem Kraute des zweiten Jahres ein hoher sein muss, da dann letzteres verloren geht.

Weiter ergab sich, dass im Frühling gleich nach dem Hervorbrechen der Pflanzen im zweiten Jahre gesammelte Wurzeln beträchtlich alkaloïdreicher waren, als die in vorhergehendem September gegrabenen Wurzeln desselben Jahres.

Beiträge zur Analyse des Tabaks liefert M. Popovici**). Der Verfasser, über dessen „neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins“ im Archiv der Pharm. 1889, 227, 558, referirt ist, liefert einen neuen Beitrag zur Untersuchung des Tabaks. Er betont dabei zunächst, dass die Nicotinbestimmung nicht genüge, um den Tabak chemisch und hygienisch vollkommen zu charakterisiren, denn die übrigen Bestandtheile der Blätter seien auch von bedeutendem Einfluss auf die physiologische Wirkung des Alkaloïdes und erscheine es daher geboten, neben der Nicotinbestimmung noch andere Methoden zu besitzen, die über den Charakter der verschiedenen Tabaksorten Aufschluss geben und geeignet seien, uns über die complicirten Verhältnisse, welche die physiologische Wirkung dieses Genussmittels bedingen, aufzuklären. Da nun der Bestimmung des Stickstoffs bei phytochemischen Untersuchungen eine grosse Aufmerksamkeit zugewendet wird, schien es dem Verfasser angezeigt, diese Bestimmung auch

*) Pharm. Journ. 1890, 312.

**) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1889, 14, 2.

im Tabak vorzunehmen, und hat er infolgedessen einige Stickstoffbestimmungsmethoden auf ihre Verwendbarkeit für die Tabakanalyse hin geprüft; neben der volumetrischen Methode kamen noch die Methoden von Varrentrapp-Will und Kjeldahl in Betracht; Verfasser hat die Resultate der beiden letzteren mit denen der ersteren vergleichend zusammengestellt. Die Kjeldahl'sche Methode wurde von ihm, nachdem er durch eine Reihe von Versuchen festgestellt hatte, dass auch das Nicotin befriedigende Resultate bei Anwendung derselben liefert, wenn man den von Wilfahrt, Ulsch, Kreusler, Arnold u. a. vorgeschlagenen Zusatz von Metalloxyden in Anwendung zieht, in folgender Weise ausgeführt: 0,4 g lufttrockener, gepulverter Tabak werden mit 10 cc des Säuregemisches und 5 bis 6 Tropfen Platinchloridlösung ungefähr 3 Stunden auf dem Drahtnetz in einem 500 cc fassenden Kolben von Kaliglas erhitzt. Die Flüssigkeit im Kolben wurde dadurch fast wasserhell, und nur sehr wenig Kaliumpermanganat erzeugte die charakteristische violette Färbung, woraus hervorging, dass die Oxydation durch die Säure allein schon eine ziemlich vollständige war. In demselben Kolben wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Natriumhydroxydlösung versetzt und destillirt. Die Destillation, ohne Zinkstücken, dauerte eine halbe Stunde. — Aus der Vergleichung der erzielten Resultate dieser drei Methoden ergiebt sich, dass das volumetrische Verfahren die höchsten, die Kjeldahl'sche Methode etwas geringere, die Varrentrapp-Will'sche Vorschrift aber offenbar zu niedrige Zahlen liefert, und muss diese bisher bei der Tabakanalyse allgemein angewandte Methode der Stickstoffbestimmung als ungeeignet bezeichnet werden.

Physalis peruviana L., Ananaskirsche. Diese schon früher einmal bekannt gewordene Pflanze macht wieder von sich reden. Man empfiehlt die wohlriechenden, säuerlich-süssen Früchte als zu Konfitüren sehr geeignet und rühmt aufs neue die diuretischen, auflösenden Eigenschaften der Blätter, der Früchte und der spindelig-ästigen Wurzel. Die Physalis peruviana ist ein ausdauerndes, dicht-weichhaarig zottiges Kraut mit aufrechtem, ästigem Stengel, herzförmigen, etwas zugespitzten filzigen Blättern, die Blüthen sind überhängend, der Kelch glockig, rauhhaarig, die Corolle gelb, am Grunde fünf braune Flecken tragend. Die Frucht ist eine gelbe Beere, etwas grösser als die der Judenkirsche. Das Vaterland der Pflanze ist Südamerika, wo sie fast das ganze Jahr blühend angetroffen wird. Durch Cultur ist sie nach Ostindien, Neuholland und nach der Provençe gekommen; in Frankreich ist sie heute schon sehr verbreitet und geschätzt.

Neuere Forschungen über Scopolia carniolica Jacq. von W. R. Dunstan, A. E. Chaston und Ransom*). Scopola japonica Maxim. und Scopola Hladnikiana wurden bereits von Langgaard, Eykman, Schmidt und Henschke früher untersucht. In der Wurzel

*) The pharm. Journ. and Transact. 1889, (3) No. 1016

der ersteren fanden Schmidt und Henschke Atropin, Hyoscin und Hyoscyamin, sowie ein Fett, bestehend aus den Glyceriden der Oel-, Stearin- und Palmitinsäure; in der Wurzel der letzteren fand Schmidt Hyoscyamin, derselbe konnte jedoch wegen Mangel an Material die Untersuchung nicht vollenden. Scopolia carniolica nun, welche in den Karpathen zu Hause ist und als Substitut der Radix Belladonnae unter dem Namen Belladonna Scopolia in den Handel kommt, war das Object der Forschung von Dunstan und Chaston.

a) Nachweis der Alkaloïde. Der alkoholische Auszug der Wurzel von Sc. carniolica wurde bei sehr niedriger Temperatur (30 bis 40° C.) verdunstet, wobei eine halbflüssige sehr fettreiche Masse zurückblieb. Dieselbe wurde mit salzsäurehaltigem (1 %) Wasser unter gelindem Erwärmen extrahirt. Das Fett wurde hierauf entfernt, auch die saure Flüssigkeit zur völligen Beseitigung desselben mit Chloroform ausgeschüttelt, dann letztere durch Ammoniak alkalisch gemacht und die Alkaloïde mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine gefärbte Masse, welche in stark verdünnter Säure gelöst, alkalisch gemacht und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand des Aetherauszuges wurde dann mit absolut wasserfreiem Aether behandelt, dessen Verdunstungsrückstand glänzende, nadelförmige Krystalle lieferte. Letztere, wiederholt aus Aether umkrystallisirt, schmolzen bei 108,4° (korr.) und besassen alle Eigenschaften von reinem Hyoscyamin. Ein zweites Krystallisationsproduct der ursprünglichen Aetherlösung schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 107,7° C. Eine dritte Fraction schmolz zwischen 106 und 107°. Die Vereinigung der 3 Fractionen gab ein bei 108,5° C. schmelzendes Product. Reines Hyoscyamin schmilzt nach Ladenburg bei 108,5° C.

Der Rest der ätherischen Lösung verdunstet, hinterliess einen schwach gefärbten Rückstand, welcher in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Die verschiedenen Fractionen der Aurochloride wurden dann wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, bis Producte von constantem Schmelzpunkte vorlagen. Diese von Ladenburg vorgeschlagene Methode ist sehr mühsam und zeitraubend, jedoch die einzige, welche zur sicheren Erkenntniss der An- oder Abwesenheit anderer mydriatischer Alkaloïde (Atropin, Hyoscin) führt. Es wurden auf diese Weise 3 Fractionen von Aurochloriden erhalten, welche bei 163, 162 und 160,9° (im Mittel also bei 161,9°) schmolzen, während nach Ladenburg der Schmelzpunkt des reinen Hyoscyamin-Aurochlorides zwischen 159 und 162° C. liegt. Eine Fraction, welche bei 193,6° schmolz, war nur in so geringer Menge vorhanden, dass die Möglichkeit nicht gegeben war, näher festzustellen, ob dies Hyoscinaurichlorid war, welches zwischen 196° bis 198° schmilzt.

Nach dem Verjagen des der ursprünglichen Flüssigkeit noch anhaftenden Aethers wurde dieselbe mit Salzsäure angesäuert

und mit Jodjodkalium ausgefällt, der Niederschlag mit Thiosulfat behandelt, mit Ammoniak versetzt und endlich das Alkaloïd mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem Verdunstungsrückstande des Chloroformauszuges gelang es ein krystallinisches, nach der Umkrystallisation bei 106 bis 108° C. schmelzendes Alkaloïd zu isoliren. Auch die Schmelzpunkte der Aurochloride dieser Base wiesen auf Hyoscyamin hin.

Aus den Untersuchungen geht also hervor, dass die Scopolia carniolica nur ein mydriatisches Alkaloïd in beträchtlicher Menge enthält, und zwar ist dies das Hyoscyamin; ob auch Hyoscin vorhanden ist, konnte, wie oben bereits erwähnt, der geringen Menge des betr. Aurochlorides wegen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wie eingangs erwähnt, wurde bei der Untersuchung mit grösster Vorsicht zu Werke gegangen, um eine Umsetzung des Hyoscyamins zu verhüten; in der That konnte in der Droge kein Atropin nachgewiesen werden, wie es ja z. B. auch noch nicht sicher feststeht, ob in der Belladonna oder überhaupt in einer Pflanze thatsächlich Atropin enthalten ist; es wurde gleichfalls noch kein Beweis erbracht, ob auch Hyoscin ein natürlicher Pflanzenbestandtheil ist, und ob es nicht vielmehr, wie wir es vom Atropin wissen, unter dem Einflusse der bei der Extraction der Droge und Untersuchung der Drogenextracte in Anwendung gebrachten chemischen (fixe Alkalien) und physikalischen (Wärme) Agentien als Zersetzungsproduct gebildet wird.

b) Untersuchung des Scopolia-Fettes. Der alkaloïdfreie, aus 5 kg Wurzel ca. 90 g betragende Fett-Harz-Rückstand des alkoholischen Auszuges wurde mit Petroläther behandelt, wobei das Harz ungelöst blieb, welches nicht weiter untersucht wurde. Das Fett wurde dann unter Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt, unverseiftes Fett mit Aether ausgeschüttelt, vollständig verseift, dann die Seife wieder mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten nadelförmige Rosetten zurückliess. Letztere schmolzen nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol bei 132°, gaben mit Schwefelsäure und Chloroform sowie mit Ferrichlorid die charakteristische Cholesterin-Reaction, verloren bei 100° 4,6 % Wasser und schmolzen im anhydrischen Zustande bei 137,5° C. Die Lösung des anhydrischen Körpers in Chloroform wurde mit Alkohol bis zur eintretenden Trübung versetzt, und bald schieden sich nadelförmige, anhydrische, bei 137,5° schmelzende Krystallmassen aus, welche, im Sauerstoffstrome verbrannt, für Cholesterin stimmende Daten gaben.

Das mit Hülfe von Benzoylchlorid dargestellte Cholesterinbenzoat hatte den constanten Schmelzpunkt von 145,5°. Scopolia carniolica enthält ca. 0,1 % Cholesterin. Uebrigens scheint Cholesterin verschiedener Herkunft durchaus nicht die gleichen Eigenschaften zu besitzen. Animalisches Cholesterin unterscheidet sich nicht nur vom vegetabilischen, sondern mehrere der letzteren

zeigen sogar wieder unter sich verschiedene Eigenschaften, wie aus folgender Uebersicht zu ersehen ist:

	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt des Benzoates
Cholesterin (aus dem Gehirn, Gallensteinen, Schafwolle etc.)	146—148°	146—151°
Isocholesterin (aus Schafwolle etc.) .	138—138,5°	190—191°
Paracholesterin (aus einer Fungusart)	134°	127—128°
Caulosterin (aus Lupinen)	158—159°	—
Daucosterin (aus Daucus Carota) . .	136,5°	145°
Phytosterin (aus verschiedenen Samen)	132—133°	—
" " " "	136—137° (anhydr.)	145—147°
Cholesterin (aus Scopolia carniolica) .	132—133°	—
	137,5° (anhydr.)	145,5°

Das Cholesterin aus Scopolia carniolica scheint mithin dem Phytosterin und Daucosterin nahe zu stehen. Bemerkenswerth ist, dass Schmidt und Henschke in Scopolia japonica kein Cholesterin nachweisen konnten, während die Autoren, welche ihre Untersuchungen bezüglich des Cholesterins auch auf die Radix Atropae Belladonnae ausdehnten, in dem Fette dieser Wurzel ein bei 132° schmelzendes Cholesterin fanden.

Aus dem Fette der Scopolia carniolica isolirten die Autoren eine Fettsäure, welche bei 74 bis 75° schmilzt und in ihren Eigenschaften mit der Arachissäure ($C_{20}H_{40}O_2$) übereinstimmt. Endlich gelang es den Autoren, eine krystallinische Zuckerart nachzuweisen, welche Fehling'sche Lösung reducirt und ein Osazon bildet, welches dem aus Dextrose erhaltenen gleicht; ferner einen fluorescirenden Körper, welcher besonders in alkalischer Lösung sehr starke Fluorescenz zeigt. Letzterer scheint mit dem von Eykman aus Scopolia japonica gewonnenen Scopoletin, sowie mit der von Kunz in Atropa Belladonna gefundenen Chrysatropasäure identisch zu sein. Die Autoren nehmen an, dass der fluorescirende Körper Methyl-Aesculetin sei.

Anschliessend an die Chemie der Scopolia carniolica stellte Ransom Versuche an bezüglich der Pharmacie der Droge und empfiehlt folgende Methode zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes derselben:

20 g der gepulverten Wurzel werden im Perkolator mit ca. 60 cc einer Mischung aus gleichen Theilen absoluten Alkohols und ammoniakhaltigen Chloroforms erschöpft, das Perkolat zweimal mit je 25 cc salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, die wässerige Flüssigkeit durch Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 25 cc Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug wird dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand bei 93 ° C. getrocknet. Ransom fand so 0,43 % Alkaloïd in einer aus Mähren stammenden Wurzel.

Als Standard-Präparate, welche bezüglich des Alkaloïdgehaltes den officinellen Belladonna-Präparaten entsprechen, empfiehlt Ransom ein alkoholisches Scopolia-Extract mit 2 % Alkaloïd; ein

flüssiges Scopolia-Extract, welches in 100 cc 0,25 g Alkaloïd enthält; ferner ein Emplastrum Scopolae, Linimentum Scopoliae, Tinctura Scopoliae und endlich ein Unguentum Scopoliae mit 0,2 % Alkaloïd.

Sir Dyce Duckworth, welcher am Menschen bei Pleuresie, rheumatischem Fieber und Chlorose Versuche mit Präparaten der Scopolia anstellte, tritt warm für die Anwendung der Droge an Stelle der Belladonna ein, und befürwortet die Verwerthung der Scopolia um so mehr, als dieselbe leichter und billiger zu beschaffen ist wie Belladonna. Aus der von Thomas Greenish angestellten histologischen Prüfung der Scopolia geht hervor, dass letztere hinsichtlich des anatomischen Aufbaues der Belladonna sehr nahe steht.

Ueber eine neue Base aus der Wurzel von Scopolia atropoïdes. Die in Gemeinschaft mit C. Siebert von E. Schmidt*) angestellten Untersuchungen über die Bestandtheile der genannten Wurzel lehrten, dass Hyoscyamin die mydriatische Wirkung dieser Droge bedingt und dass das in der Wurzel gefundene Alkaloïd nicht, wie Bender annahm, mit dem von Ladenburg beschriebenen Hyoscin identisch, sondern eine neue Base sei. Die Analysen der Base und des bei 214° schmelzenden Golddoppelsalzes führten zu der Formel $C_{17}H_{21}NO_7$.

Wenig Unterschied zeigten die Hydrobromide der neuen Base und des Ladenburg'schen Hyoscins. Das aus dem Hydrobromid dargestellte Golddoppelsalz war in allen Stücken identisch mit dem vom Verf. erhaltenen Präparate und nicht mit dem von Ladenburg beschriebenen. Die Base findet sich, wenn auch nur in geringer Menge, nach Angaben von Schütte noch in Atropa Belladonna, Duboisia myoporoides und Datura Stramonium.

E. Collin**) hat die *Rhizome von Scopolia japonica und Scopolia carniolica* eingehend mikroskopisch untersucht und beide in allen Beziehungen übereinstimmend gefunden, mit der einzigen Ausnahme, dass die Fibrovascularbündel in der europäischen Pflanze weniger bedeutend entwickelt sind.

Holmes***) fand, dass ein ihm vom Marburger botanischen Garten gesandtes lebendes Exemplar von der als *Hladnikiana bezeichneten Scopoliaart* sich als S. carniolica var. concolor erwies.

Solanum carolinense L. von G. A. Krauss****). Perennirendes, nahezu 2 Fuss hohes, in den Südstaaten von Nordamerika ziemlich verbreitetes Kraut. Die dünne, 1,5 bis 2,5 Fuss lange, direct absteigende Wurzel hat eine dicke Rinde und aufrechten Stamm. Die breiten, oblongen Blätter sind gesägt und ähnlich wie der Stengel mit zahlreichen Stacheln besetzt. Die grosse Korolle ist 5theilig, die Blüthe erscheint von Juni bis September. Die Frucht

---

*) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 186. S. auch Arch. d. Pharm. 1890, 228, 139.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 240 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 231.
***) Pharm. Journ. 1890, p. 1017 d. Apoth.-Zeitg. 1890, V, 373.
****) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, No. 12, 605.

ist eine ½ Zoll dicke Beere und enthält um die centrale Placenta zahlreiche Samen. Der Genuss der Pflanze richtet unter dem Vieh der Farmen in den Vereinigten Staaten grosse Verwüstungen an, und wurde aus diesem Grunde Verfasser auf die Pflanze aufmerksam. Die dicke und im frischen Zustande fleischige Rinde enthält im Petroleumätherauszug 0,085 Alkaloïde, 0,120 flüchtiges Oel, 0,750 % Fett; im Aetherextract 0,025 Alkaloïde, 0,185 in Alkohol und 0,025 % in Aether lösliches Harz; im alkoholischen Extracte 0,285 Alkaloïde (Solanin), 0,245 in Alkohol und 0,025 % in Aether lösliches Harz; im wässerigen Auszug endlich fand Verfasser 0,560 Schleim, 1,28 Dextrin, 0,6 Eiweiss, 1,77 Glykose, 0,75 Saccharose und 3,52 % Extractivstoffe. Die Wurzel enthält grosse Mengen Eiweisskörper und Stärke, die Asche viel Calcium, Kali, Eisen und schwefelsaures Salz. Der Gesammtalkaloïdgehalt beträgt gegen 0,4 %. Die durch Petroleumäther und Aether ausgezogenen Alkaloïde sind in mancher Hinsicht von den durch Alkohol ausgezogenen verschieden. Erstere reduciren Fehling's Lösung nicht, selbst wenn sie vorher mit verdünnten Säuren gekocht waren. In Benzol und Chloroform sind sie löslich und krystallisiren in durchleuchtenden Prismen, die mit Wasser nicht gelatinisiren. Der in der Alkaloïdenlösung durch Mayer's Reagens entstandene Niederschlag wurde durch Aether wieder gelöst, welch letzterer beim Abdampfen Krystalle von ¼ Zoll Länge hinterliess. Das durch Alkohol ausgezogene Alkaloïd krystallisirt in Nadeln. In reinem Zustande reducirt es Fehling's Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure. Eine saure Lösung dieses Alkaloïdes gelatinisirt beim Stehen über H_2SO_4. Nach dem sonstigen chemischen Verhalten scheint es erwiesen, dass das aus Alkohol gewonnene Alkaloïd, wie erwartet, mit dem Solanin identisch ist. Ob das in Petroleumäther und Aether lösliche Alkaloïd mit dem Solanidin übereinstimmt, will Verfasser in einer neuen Arbeit erforschen.

Solanum tuberosum. Ueber Solaninbildung in Kartoffeln berichtet Georg Kassner*). Bislang kannte man nur zwei Möglichkeiten, in denen die Knollen der Kartoffel Solanin bilden und enthalten können, nämlich: 1. der Zustand der Unreife; 2. der der Keimung. Wohl alle in der Litteratur angeführten Fälle lassen sich auf diese beiden Zustände zurückführen. Es ist dem Verfasser indess geglückt, auch noch eine dritte Möglichkeit der Bildung von Solanin in den Kartoffelknollen nachzuweisen. Es betrifft dies den Zustand, in welchen Kartoffeln gerathen, wenn sie verletzt sind und noch längere Zeit in Miethen oder Kellern gelagert haben. In diesem Falle überziehen sich die beschädigten Stellen mit einer Art Grind, unter welchem man in dem sonst weissen und gesunden Gewebe weist dunklere Streifen und Stellen wahrnehmen kann. Durch den höchst unangenehmen Geschmack einiger solcher Knollen aufmerksam gemacht, suchte der Verfasser

*) Zeitschr. f. Spir. u. Pressh.-Industrie 1890, 10 p. 330.

in einer Anzahl derselben Solanin nachzuweisen, was ohne Schwierigkeiten gelang — es wurden sogar wägbare Mengen erhalten —, während aus einer Quantität gesunder Knollen derselben Sorte nur Spuren des Giftes erhalten werden konnten. Da es noch unaufgeklärt ist, ob dieser Solaningehalt einer Lebensthätigkeit der Knollen selbst zuzuschreiben ist wie bei der Keimung, oder ob er eine Wirkung der sich an den wunden Stellen eines Pflanzenkörpers stets einfindenden Pilzvegetation ist, in welchem Falle man das Solanin als ein Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen Körper der Kartoffel, hervorgerufen durch die Thätigkeit des Pilzmycels, aufzufassen haben würde, so ist es wünschenswerth, dass noch weitere derartige Untersuchungen angestellt werden.

Lycopersicum esculentum (Solanum Lycopersicum L.). Studien über die chemische Zusammensetzung und den anatomischen Bau des Liebesapfels (Tomate) von Briosi und Gigli *).

100 Theile der Frucht enthalten im Mittel

	Schale getr. bei 100°	Wasser	3,214	3,7	3,7
		Asche	0,029		
		Organischer Rückstand	0,457		
	Samen gter. bei 100°	Wasser	9,48	10,9	10,9
		Asche	0,08		
		Organischer Rückstand	1,36		
Fleisch	Lösl. Bestandtheile	Wasser	81,399		85,4
		Stoffe, welche Fehling'sche Lösung reduciren	1,618		
		Lävulose	1,444		
		Citronensäure	0,434		
		Proteïnstoffe	0,075		
		N der Proteïnstoffe	0,012	0,07	
		N der Säureamide	0,019		
		N der Amidosäuren	0,039		
		Asche	0,294		
	Unlösl. Bestandtheile	Stickstoff	0,036		
		Proteïnstoffe	0,226		
		Farbstoff	0,191		
		Cellulose	0,311		
		Asche	0,072		
					100,00

Die untersuchte Tomate war bei Pavia gewachsen.

N. Passerini ***) berichtet über die *Bestandtheile des Liebesapfels* sehr abweichend von den Angaben von Briosi und Gigli.

In den *Keimen und jungen Sprossen der Kartoffelpflanze* finden sich 2 Körper, die man früher für identisch zu halten geneigt war. Neuere Untersuchungen haben jedoch die Verschieden-

*) Le Stazione speriment. agric. ital. 18, 5—34 durch Chem. Centralbl.
**) Le Stazione speriment. agric. ital. 18. 545—72 d. Chem. Centralbl.

heit derselben bewiesen. Der krystallinische Theil erwies sich als Solanin und schmilzt bei 244°, während der amorphe neben Solanin in den Kartoffelsprossen enthaltene Antheil, Solaneïn genannt, bei 208° schmilzt. Beide Körper geben bei der Spaltung mit 2%iger Salzsäure Solanidin und Zucker *).

Nach Gérard **) entspricht die Zusammensetzung der Fettsäure des *Stramoniumsamenöles* der Formel $C_{34}H_{34}O_4$. Dieselbe soll in ihren Eigenschaften etwa in der Mitte zwischen Palmitin- und Stearinsäure stehen, obgleich ihr Schmelzpunkt niedriger ist. Als Name wird Daturasäure vorgeschlagen.

Sterculiaceae.

Nach Dymock ***) enthält das Gummi von *Sterculia urens Roxb.* weder in frischem Zustande noch nach mehrmonatlicher Aufbewahrung Essigsäure. Das von Pabble mit dem Geruch nach Essigsäure charakterisirte Sterculiagummi kann als solches um so weniger gelten, als nach Maiden auch die australischen Sterculiagummi (von Sterculia rupestris Benth und Sterculia diversifolia G. Don.) Essigsäure nicht enthalten.

Die sogenannte *Cremor tartari-Frucht von Transvaal* hat Millard ****) einer chemischen Untersuchung unterworfen, welche zwar Weinsäure, aber kein Kaliumbitartrat in der Pulpa nachwies. Cremor tartari-Baum heisst ursprünglich Adansonia Gregorii F. v. Müll., eine in Nordaustralien einheimische Art der Gattung Adansonia, deren bekannteste Species der in ganz Afrika verbreitete Baobab, Adansonia digitata L. ist, in deren Früchten vor Kurzem Heckel und Schlagdenhauffen die Anwesenheit von Cremor tartari darthaten. Die Frucht aus Transvaal (Prätoria) gehört wahrscheinlich zu *Adansonia madagascarensis Baillon.* Sie hat die Grösse kleiner Cocosnüsse; das Pericarp ist glatt, ausserordentlich hart und von mässiger Dicke. Die Pulpa wiegt 53 bis 67 g, ist hellbraun und schmeckt schwach säuerlich süss. Mikroskopisch sind kleine Krystalle, aber keine Stärke darin nachzuweisen. Die zahlreichen Samen sind nierenförmig, wiegen durchschnittlich 0,487 g, die Samenschale ist hart und dunkel. Das genaue Resultat der Analyse war: Petroleumätherextract 0,24, Phlobaphen 1,02, Glykose 7,85, Gummi und Pflanzenschleim 41,2, Weinsäure 0,08, saures äpfelsaures Kalium 9,98, Metarabin und Farbstoff 5,07, Cellulose 16,25, Wasser und Salze 38,3%. Im Ganzen stimmt die Analyse mit einer 1880 von Slokum ausgeführten Analyse einer Frucht des vermuthlich identischen Baumes aus dem Orangefreistaate überein.

Heckel †) berichtet über das Verhalten des *Coffeïns in den*

---

*) Pharm. Journ. 1890. p. 785 d. Apoth.-Zeitg. 1890, V, 240.
**) Chem. Drugg. durch Apoth.-Ztg. 1891, 6, 137.
***) Pharm. Journ and Transact. 1890, 560 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 126
****) Pharm. Journ. and Transact 1890, 829 d. Pharm. Ztg. 1890. 35. 336.
†) Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris) 110. 88—90.

Samen von Sterculia acuminata. Die Cotyledonen der Keimpflanze ergrünen und nehmen an Volum zu, sie bleiben bis zum dritten Jahre nach der Keimung an der Pflanze, wo sie absterben. Das *Coffeïn* schwindet in den Cotyledonen nach und nach, und es treten Chlorophyll und salpetersaures Kali auf. Die Alkaloïde von Strychnos nux vomica und Datura stramonium verschwinden bei der Keimung sehr rasch. Auch das Eserin in Physostigma venenosum wird bei der Keimung verbraucht.

Die afrikanischen Colanüsse von P. L. Simmonds*). Die echte Colanuss wächst wild auf dem Felsengebirge Westafrikas zwischen dem 10° nördlicher Breite und 5° südlicher Breite. Inzwischen hat man die Pflanze jedoch auch in Indien, Ceylon, Mauritius, Cochinchina, Zanzibar, Sydney, französisch und britisch Guyana, Guadeloupe und an anderen Orten angepflanzt. Vom 4. bis 5. Jahre an trägt die Sterculia schon; im Alter von 10 Jahren liefert sie jährlich 120 Pfund engl. Sie blüht im Juni, reift im October und November, um im darauf folgenden Mai und Juni eine zweite Ernte zu liefern. Die gereiften Früchte haben eine gelblich-braune Farbe, im Innern zeigen sie rothe und weisse Samen. Die noch feuchten Samen legt man in mit Lagen von frischen Blättern der Sterculia cordifolia Cav. ausgekleidete Körbe. Auf dem Transport werden die alten Blätter mit frischen öfters umgewechselt. In Packungen von 1 Centner engl. Gewichts kommt die Droge in Handel. Auch nach Brasilien exportirt man sie, wo auch die Früchte von Sterculia Chica St. Hil. und Sterculia lasiantha gegessen werden. Der Hauptmarkt für die Colanüsse ist in Sierra Leone. Dieselben enthalten gegen 2,34 % Theïn; sie sind geeignet, das Mahl schmackhafter zu machen, ihr Genuss befähigt, dem Hunger Widerstand zu leisten und Arbeitsbeschwernisse leicht ertragen zu können. In der Medicin spielen sie bekanntlich als Stomachicum und Tonicum und als Mittel gegen spontanes und chronisches Kopfweh, Herzschwäche und Diarrhöen eine grosse Rolle. Auch sollen sie, ähnlich wie die „clearing nut" Strychnos potatorum L., zum Klären von Bier und Branntwein dienen.

Styraceae**).

Ueber durch Astegopteryx, eine neue Aphidengattung, erzeugte Zoocecidien auf Styrax Benzoïn Dryand. von A. Tschirch***). Der Benzoëbaum findet sich auf Java in der Umgebung von Buitenzorg ausschliesslich in Culturexemplaren als Alleebaum in Gärten etc. und auf den östlichen Abhängen des herrlichen Vulkans Salak in einer 70000 Bäume umfassenden Plantage. Gelegentlich seines Aufenthaltes auf Java bemerkte der Verfasser an zahlreichen Bäumen eigenthümliche Gallenbildungen, die so massenhaft auftraten, dass sie unzählige Blüthen vernichteten und den Samenertrag ausserordentlich verminderten. Der Verfasser er-

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vo. 62, No. 595.
**) Vgl. auch S. 97.
***) Ber. d. d. bot. Ges. 1890, 7, 48.

kannte sofort, dass die Cecidien von einer Blattlaus verursacht werden, welche einer neuen, von Karsch näher untersuchten und mit Astegopteryx bezeichneten Aphidengattung angehören.

Die Aphide befällt sowohl die Blüthenknospen als auch die Achselsprossspitzen, letztere jedoch viel seltener. Beide Gallen weichen in der Form so ausserordentlich von einander ab, dass man auf den ersten Blick beide für Bildungen verschiedener Art hält, und erst genauere Untersuchungen lieferten dem Verfasser den Beweis, dass beide von demselben Thiere erzeugt werden.

Die Blüthengallen entwickeln sich zu einer Zeit, wo die Höcker der Kelch-, Blüthen- und Staubblätter eben erst angelegt, die Fruchtblätter kaum angedeutet sind und das die Blüthe tragende Zweiglein noch kurz ist. Dies Zweiglein, welches eine ziemliche Verdickung zeigt, stellt sein Wachsthum alsbald ein, die schuppenförmigen Hochblätter werden alle auf eine Höhe gerückt, so dass die Cecidienbüschel stets dicht am Spross sitzen. Das Receptaculum verbreitert sich in der Folge scheibenförmig, und nun beginnt am Rande die Umbildung der Anlagen der Blüthenstiele in Taschengallen. Letztere werden durch frühzeitige Chorise der Blattanlagen oder das Festsaugen zweier Läuse auf einem Höcker in grösseren Mengen gebildet, als der Zahl der bei Styrax Benzoïn vorhandenen Blattkreise (5+5+10) entsprechen würden. Tschirch beobachtete 21 bis 26 Taschengallen. Die schuppenförmigen Hochblätter werden ausserordentlich vermehrt und in gestreckte, cylindrische, aber nicht taschenförmige Bildungen metamorphosirt. Die eigentlichen, durch Umbildung aus den Anlagen der Blüthenorgane hervorgehenden Gallen kommen durch eine Einrollung der Blätter zu Stande, und zwar so, dass ihre Unterseite nach aussen, ihre Oberseite nach innen zu liegen kommt. Die grau gefärbten Taschen sind mit einem Haarfilz, welcher aus vielstrahligen Sternhaaren gebildet wird, bedeckt. Die Blattränder sind nur im unteren Theile mit einander verwachsen, eine solide Röhre bildend, im oberen dagegen nur fest aneinander gerückt, so dass sie bei geringem Druck leicht auseinander klaffen. Hier befindet sich auch ein Spalt, an dessen Ende ein rundes Loch zu bemerken ist, welches den Läusen als Schlupfloch dient. Im Innern ist die Tasche kahl, nur im mittleren Theil befinden sich zahlreiche, bis fast zur Mitte reichende Emergenzen, welche entweder gerade oder gekrümmt, keulig oder verzweigt sind. Die Blüthengallen zeigen die gleichen Anordnungen an den Zweigen wie die Blüthen. Die von den Läusen nicht befallenen Blüthen fallen gewöhnlich ab, und nur relativ selten gelangt eine normal erhalten gebliebene Blüthe zur vollen Entwickelung und der Fruchtknoten zur Reife.

Die Gallen der Triebknospen bilden gestreckte, harte, hohle Taschen, die auf einem kurzen, unten knotig verbreiterten Stiele aufsitzen, oben eine kleine Einschnürung und an der Spitze einen breiten Spalt besitzen. Trotz dieser so abweichenden Gestalt finden sich aber auch in diesen Taschen dieselben Läuse wie in

den Blüthengallen. Die Exemplare des Thieres zeigten aber eine etwas weiter vorgeschrittene Entwickelung. Die Gallen werden also früher angelegt wie die Blüthencecidien. Die in den Cecidien lebenden Aphidenkolonien bestehen meist aus ungeflügelten Larven nebst etlichen mit Flügelansätzen versehenen Nymphen und wenigen auf Parthenogenese angewiesenen geflügelten Individuen. Diese tragen ihre vier Flügel in der Ruhelage horizontal dem Hinterleibe aufliegend, nicht, wie bei den meisten bekannten Aphiden, dem Hinterleibe dachig anliegend.

Ternströmiaceae.

Camellia Thea Lk. Ueber die Cultur und die Präparation der Theeblätter auf Java finden sich interessante und eingehende Mittheilungen in Apoth.-Ztg. 1890, 5, 79.

Ueber die in Queenville in Südcarolina angelegten *Anpflanzungen von Thee* berichtet John Hamilton Small*) wie folgt: Die Pflanze akklimatisirt sich gut, besonders in den südlichen Staaten, die Hauptschwierigkeit der Cultur liegt im Mangel an für das Pflücken und Präpariren des Thees geeigneten Arbeitern.

Paul und Cownley*) haben in nachfolgenden Theesorten des Handels das Coffeïn bestimmt.

Japan. Thee	1,79—2,3 %.
Indischer Pekoë	3,54 %
Foochow	3,40 „
Young Hyson	3,26 „
Kongo	3,52 „
Imperial	2,85 „
Formosa	2,38 „

Ueber Verfälschungen des Thees. Da der Thee ein günstiges Object für raffinirte Fälschungen bietet, so kommen oft Theesorten in den Handel, die mit dem echten Thee nichts als den Namen gemein haben. Einige neue unterrichtende Aufschlüsse über den Ursprung und das Wesen des zu den Verfälschungen dienenden Materials giebt die Arbeit von M. Riche und M. E. Collins**). Nach ihnen bieten Veraschung oder Gerbstoffbestimmung keinerlei Anhaltspunkte zur Unterscheidung verfälschter und echter Theesorten. In der Litteratur sich findende Angaben über einen Gerbstoffgehalt von 40 % sind irrthümlich, da im guten schwarzen Thee im Mittel nur 12,5 % enthalten sind. An krystallisirtem Theïn findet sich im echten Thee 1,48 %, gefälschte geben statt Theïn (Coffeïn) eine grünlich-klebrige Masse. Beim Zerreiben der fraglichen Waare zwischen den Fingern färben unechte Theeblätter ab. Die bis vor Kurzem für charakteristisch geltenden Merkmale der gezähnten Blattränder nebst scharf ausgesprochener Nervatur, sowie dem Vorhandensein besonders geformter Sklerenchymzellen haben durch Beimischung der Blätter von Camellia,

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 123; Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 163.
**) Journ. de Pharm. et de Chem. 1890, No. 1, S. 6.

Olea und Phyllira von Seiten der Theefälscher an Wichtigkeit verloren, so dass nur eine ganz genaue Kenntniss des anatomischen Aufbaues der Theeblätter ein Urtheil über die Echtheit derselben zu fällen gestattet. Das Blatt von Thea chinensis ist oval, oblong oder oval elliptisch, an der Basis sich verengernd, nach oben sich zuspitzend. In $^1/_8$ Höhe von der Basis beginnt die charakteristische Zähnelung des Blattrandes. Dem mittleren Hauptnerv entspringen in Winkeln von 45° die Seitennerven. Die obere Epidermis ist aus polygonalen Zellen gebildet und mit ziemlich dicker, glatter Cuticula bedeckt; die untere Epidermis, aus unregelmässigen Zellen bestehend, ist charakterisirt durch einzellige, konische, durchweg gekrümmte Haare und auffallend angeordnete Athmungsöffnungen. Der obere Theil des unsymmetrischen Mesophylls ist von 2 Reihen pallisadenförmiger Zellen gebildet, der untere Theil besteht aus ovalen, Calciumoxalat einschliessenden Zellen. — Besonders kennzeichnend ist an diesem Theile das Vorhandensein von konischen Sklerenchymzellen, deren Wandungen in grannenförmige Verzackungen auslaufen. Das Endoderm des Mittelnervs umgiebt ein holziges, planconvexes Gefässsystem, das mit perlmutterähnlich glänzenden, holzartigen Fasern begrenzt ist. Die angeführten Merkmale lassen eine Unterscheidung von den Blättern der Camellia zu.

Die besonders im französischen Handel unter dem Namen „Thé imperial chinois“ vorkommende Waare ist gefärbt und lässt beim Kochen mit alkalinischem Wasser die Blattform als lanzettlich und kleiner erkennen als die von Thea chinensis, die Zähnelung ist undeutlich oder fehlt. Die Zellen der Epidermis sind rechtwinklig, die Cuticula ist mit hakenförmigen Gebilden bedeckt, die von oben als Streifungen erscheinen (Unterschied vom echten Thee). Die Unterfläche des Blattes zeigt eine andere Anordnung der Athmungsöffnungen (Stomata) wie jene am echten. Das Mesophyll ist aus lückenhaftem Parenchym gebildet und zeigt viereckige sklerenchymatische Zellen, während sie beim echten Theeblatt ein bizarres Aeussere haben. Der Mittelnerv, welcher beim echten Thee biconvex im Durchschnitt, ist oben concav, unten convex. Gänzlich verschieden von diesen Blättern sind die nach Giraud als Verfälschungsmaterial dienenden Blätter von Chloranthus inconspicuus Sw., sowie nach Bentham und Hooker die Blätter von Spiraea salicifolia L. Um Thee auf Fälschungen zu prüfen, sind besonders folgende Punkte zu berücksichtigen. Vertheilung der Stomata, Form und Aussehen der Epidermiszellen und der ihnen anhaftenden Haare, ferner die Anwesenheit, Gestalt und Anordnung der Sklerenchymzellen und Gegenwart der in den Zellen etwa eingebetteten Krystalle, sowie mikroskopische Betrachtung des Mittelnervs im Querschnitt.

Nach David Hooper (siehe d. folgende Abhandlung) schwankt der Gerbstoffgehalt zwischen 10 u. 21 % und zwar enthalten die feineren Theesorten mehr Tannin als die geringeren. Die geographische Höhe des Standortes hat keinen Einfluss auf den Ge-

halt an Gerbstoff. Bestimmt wird derselbe durch Zusatz von Bleiacetat zu einem wässerigen, filtrirten Dekokt.

Ueber den Gerbstoffgehalt indischer und ceylonischer Theesorten von David Hooper, F. C. S., F. J. C.*). Der Gerbstoff der Theeblätter ist in denselben nach Rochleder, Hlasiwetz und Malin an Quercitannsäure gebunden und nach Kellner identisch mit Gallusgerbsäure; er wird durch Bleiacetat gefällt, bildet mit Gelatine unlösliche Niederschläge, mit Eisensalzen tintenartige Färbungen; er findet sich endlich im Thee neben Gallussäure, Boheasäure, Oxalsäure, Quercetin und ist die Ursache der adstringirenden Eigenschaften des Thees. Von den zahlreichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffgehaltes bevorzugte Hooper diejenige, welche auf der Fällung des Theeauszuges mit Bleiacetatlösung beruht. Der Bleiniederschlag enthält dabei möglicherweise etwas Gallussäure sowie Oxalsäure; es giebt daher das Gewicht desselben gleichzeitig Aufschluss über den Gesammtgehalt der Theeblätter an adstringirenden Verbindungen.

Der getrocknete Bleiniederschlag ergab im Mittel 50 % Bleioxyd, eine Zahl, welche auch die Gallusgerbsäure liefert.

Die vom Autor durchweg unter genau denselben Bedingungen untersuchten Theesorten waren lufttrocken und enthielten 5 bis 6 % Feuchtigkeit; die frischen Blätter wurden im Trockenofen, der mit Wasserdampf geheizt war, sorgfältigst getrocknet.

Im Folgenden die Resultate der Analysen.

	Muster	Seehöhe Fuss	Gerbstoff %
Nilgiris:			
1. Dodabelta	Orange Pekoë	7800	13,55
2. „	Pekoë	7800	13,23
3. „	Souchong	7800	12,32
4. „	Congou	7800	11,08
5. Grüne Blätter . .	weniger schön	7000	19,19
6. „ „ . . .	Liddellsdale	6500	16,38
7. „ „ . . .	Young bushes (junge Sträucher)	6500	19,00
8. „ „ . . .	Hybrid	6000	18,66
9. „ „ . . .	China-Varietät	6000	16,62
10 „ „ . . .	Assam hybrid	3100	21,02
11. „ „ . . .	Coarse	3100	11,52
12. Hope Estates . . .	Orange tips	4000	18,61
13. „ „ . . .	Orange Pekoë	4000	18,35
14. „ „ . . .	Broken Pekoë (gebrochener)	4000	17,52
15. „ „ . . .	Pekoë	4000	16,85
16. „ „ . . .	Pekoë Souchong	4000	17,53

*) Chem. News 1889, Vol. 60, No. 1570.

		Muster	Seehöhe Fuss	Gerbstoff %
17.	Hope Estates . . .			
18.	" " . . .	Souchong	4000	15,88
	Nilgiris:	Congou	4000	13,19
19.	Hope Estates . . .	Tray dust (Muldenstaub)	4000	18,55
20.	" " . . .	Bulktea (Klumpenthee)	4000	18,00
21.	" " . . .	Mandarin broken (grün)	4000	24,37
22.	" " . . .	Mandarin Pekoë (grün)	4000	23,85
23.	" " . . .	Bulk (grün)	4000	23,50
24.	Aratapara	Orange Pekoë	3400	14,48
25.	"	Pekoë	3400	14,14
26.	"	Pekoë Souchong	3400	12,25
27.	"	Souchong	3400	11,96
28.	"	Congou	3400	10,14
29.	"	Dust (Staub)	3400	14,42
	Travancore:			
30.	Seafield	Broken Pekoë	2500	19,95
31.	"	" "	2500	21,22
32.	"	Pekoë Souchong	2500	20,90
33.	"	" "	2500	21,13
34.	Poonmuddi . . .	Broken Pekoë	2600	17,45
35.	" . . .	Pekoë	2600	17,37
	Coorg:			
36.	Munza-collie . . .	Orange Pekoë	4000	16,93
37.	" " . . .	Pekoë	4000	16,32
38.	" " . . .	Souchong	4000	15,15
	Ceylon:			
39.	Glenorchy	Broken Pekoë	5700	19,00
40.	"	Pekoë	5700	17.90
41.	Brownlow	Broken Pekoë	4000	20.80
42.	"	Pekoë	4000	19,22
43.	Ancombra	Broken Pekoë	2500	18,40
44.	Yellangowry . . .	Pekoë	2500	15,67
45.	" . . .	Pekoë Souchong	2500	15,00
46.	Bandarapolla . . .	Broken Pekoë	1600	18,53
47.	" . . .	Pekoë	1600	17,40
48.	" . . .	Pekoë Souchung	1600	17,20
49.	Kanangama . . .	Broken Pekoë	200	20,87
50.	" . . .	Pekoë	200	17,48
51.	" . . .	Pekoë Souchong	200	15,41
52.	Assam	Orange Pekoë	600	20,80
53.	"	Pekoë	600	20,43
54.	"	"	600	18,68

	Muster	Seehöhe Fuss	Gerbstoff %
Ceylon:			
55. Assam	Pekoë	600	19,25
56. „	Broken Pekoë Souchung	600	16,83
57. „	Pekoë Souchong	600	16,18
58. Darjeeling	Orange Pekoë	3000	13,61
59. „	Broken Pekoë	3000	17,74
60. „	Pekoë	3000	16,37
61. „	„	3000	13,67
62. „	Pekoë Souchung	3000	14,74
63. „	„ „	3000	14,64
64. „	„ „	3000	14,52
65. „	Fannings	3000	15,25

Es geht aus der Tabelle hervor, dass die feinsten Theesorten den höchsten Gerbstoff-Gehalt haben; bei den geringeren Sorten, den Souchongs und Kongos, ist letzterer bedeutend niedriger.

Der Gerbstoffgehalt der Theeblätter, wie er sich in der Tabelle angegeben findet, bezieht sich natürlich nur auf die vollständig extrahirten Blätter und stellt keineswegs den Gerbstoffgehalt vor, welchen wir im Theeaufguss als Genussmittel zu uns nehmen. Der Theeaufguss, wie er im häuslichen Leben getrunken wird, enthält mehr oder weniger Gerbstoff je nach der Dauer der Infusion. Die „Theeprüfer“ lassen den Thee 5 Minuten „ziehen“, der Aufguss enthält dann nur $^1/_5$ des Totalextractes mit einer entsprechenden Menge Tannin. Der Theetopfaufguss „von 10 Minuten“ nimmt $^1/_3$, der von 15 Minuten $^1/_2$, der von 20 Minuten $^2/_3$ des Thee-Extractivstoffes auf.

Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Versuche zeigen den Gerbstoffgehalt eines 1 %igen Theeaufgusses mit kochendem Wasser bei einer Infusionsdauer von 5 bezw. 15 Minuten an:

	Totalgerbstoff % in der angew. Probe:	Davon extrahirt: in 5 Minuten:	in 15 Minuten:
A.	11,08	3,04 (= 27,4 %)	— —
B.	12,10	4,40 (= 36,2 „)	6,88 (= 56,8 %)
C.	12,32	4,28 (= 34,7 „)	— —
D.	13,25	— —	7,88 (= 59,5 %)
E.	13,55	4,60 (= 33,9 „)	— —
F.	23,50	6,26 (= 26,6 „)	9,52 (= 40,0 %)

Am Schlusse seiner hochinteressanten und lehrreichen Mittheilungen weist Hooper darauf hin, dass das Tannin zweifellos die Ursache der „Stärke“ des Thees ist; je höher der Tanningehalt, desto reicher daran ist der Aufguss und desto mehr „Körper“ besitzt der Thee.

Die vorzüglichsten Qualitäten der indischen Theesorten sind ausgezeichnet durch hohen Tanningehalt, und sind daher wie

„starke Theesorten" zu behandeln, indem man sie entweder mit weniger gerbstoffhaltigen chinesischen Theesorten „verdünnt" oder zur Bereitung eines Theeaufgusses eine viel kleinere Menge verwendet. Wenn man in letzterer Weise verfährt, zum Aufguss gutes Wasser nimmt, nicht länger als 10 Minuten anziehen lässt, dann wird man auch immer ein angenehm schmeckendes Getränk erhalten.

Tiliaceae.

Aristotelia Maqui L'Hérit *). In dem Bulletin von Kew werden die neuerdings in Frankreich viel als Färbungsmittel des Weines benutzten *Maquibeeren* besprochen. Es ist dies ein chilenisches Product, die Früchte von *Aristotelia Maqui L'Hérit.* Diese Früchte kommen ähnlich wie die Weinbeeren theils hellgrün, theils roth vor und dienen in ihrer Heimath mit Eis und Weinbeeren gemischt zu einem sehr beliebten Getränk. Man hat in Frankreich die Hollunderbeeren und wohl auch die Heidelbeeren fast ganz als Färbungsmittel aufgegeben und durch Maquibeeren ersetzt. Seit 1884 ist der Import in ganz unerhörter Weise gestiegen; 1884 betrug die Einfuhr nur 500 kg, 1886 schon 115600 kg und 1887 315774 kg. Schädlich ist diese Färbung nicht**).

Umbelliferae.

Beiträge zur Kenntniss der Anordnung der Saftschläuche in den Umbelliferen. Die eingehenden von W. Finselbach***) angestellten Untersuchungen zeigen, dass die Behälter der persischen Gummiharze schizogenen Ursprungs sind, in ihrem anatomischen Bau sich von den bereits früher von Tschirch untersuchten persischen Umbelliferen in keinem wesentlichen Punkte unterscheiden und sich nur durch die ausserordentliche Länge und Anzahl der Schläuche sowie die Gesetzmässigkeit, mit der die Schläuche im Querschnitt angeordnet sind, auszeichnen. Die zu genannter Untersuchung dem Verfasser von M. Leichtlin in Baden-Baden überlassene Pflanze Dorema ammoniacum Don. lässt bei der geringsten Verletzung reichliche Mengen von Milchsaft ausströmen. Dass insbesondere Insektenstiche die Veranlassung zum Safterguss sind, ist aus dem anatomischen Bau der Pflanze (Fig. 1) nicht ersichtlich. Fig. 2 ist die aus dünnwandigen Zellen bestehende Rindenparenchymschicht, unter welcher abwechselnd grosse und kleine radial angeordnete Collenchymbündel liegen, deren äusserer Theil 2c nierenförmig gestaltet ist. Der innere Theil 2c' schliesst sich an den Siebtheil 2s an, welcher unmittelbar den Gefässbündeln, die keilförmig in das Innere des Stengels vorspringen, beigeordnet ist. Zwischen diesen beiden Theilen der Collenchymbündel ist der Gummiharzgang 2m durch Secernirungszellen und parenchymatische Zellen von jenen getrennt.

*) Ueber Maqui findet sich eine ausführliche Abhandlung von Carl Ochsenius in Bot. Centralbl. 1889, 38, 689.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 195.

***) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 493.

Die für den äusseren Theil des Stengels geltende regelmässige Anordnung der Schläuche Fig. 1, I. tritt im Inneren nicht auf Fig. 1, II. Diese inneren Gänge sind gleichfalls (Fig. 3) von Gefässbündeln begleitet und zwar so, dass nach aussen hin der Secretionsschlauch, nach innen das markreiche Gefässbündel liegt. Obgleich nur selten, kommen doch auch, wie aus Fig. 4 zu ersehen, Kanäle vor, die nicht von Gefässbündeln begleitet. Bei der Wurzel sind die zahlreichen Schläuche nicht regelmässig angeordnet und in mit Stärkekörnern gefüllte Parenchymzellen eingestreut. Bei den Blättern treten die Harzgänge sowohl am Holztheil der Gefässbündel Fig. 6m', als auch zwischen den Collenchymbündeln Fig. 6m auf. Eine Abwechselung zwischen grossen und kleinen Collenchymbündeln ist hier nicht mehr zu erkennen Fig. 5. Aus den Blüthenstielen, in denen gleichfalls nur die äusseren Kanäle in bestimmter Anordnung auftreten, gehen die Kanäle weiter ins Carpophorum, dort abschliessend. Die Frucht enthält keine Saftgänge mehr.

Nach Nicolaysen*) hat *frischer Kümmelsamen* aus der Gegend von Christiania 6,1, dagegen Kümmel aus Tromsö (10° nördlicher) 6,4 % ätherisches Oel gegeben. N. hat dies als einen besonders hohen Ertrag gegenüber den 4,8 %, die er für deutschen Kümmel berechnet hat, als eine vorzügliche Ausbeute bezeichnet. Es wird hierbei aber übersehen, dass der in Betracht gebrachte deutsche Kümmel Culturpflanze ist, während der wilde Kümmel ebenfalls 6—7 % Oel giebt. Es dürfte zu untersuchen sein, ob nicht auch die Differenz in der Zusammensetzung, welche N. in Bezug auf das Kümmelöl von Norwegen und von Mitteleuropa ermittelt hat, mit dem Einflusse der Cultur im Zusammenhang steht. Das norwegische Oel hatte ein spec. Gew. 0,9048 bis 0,9064 und gab bei fractionirter Destillation 47—48,9 % Carvol. Da das deutsche Oel das spec. Gew. 0,921 hat, berechnet sich aus dem spec. Gew. des Carvens (0,849) und des Carvols (0,965) ein Carvolgehalt von 64,5 %.

Dorema ammoniacum. Aus dem persischen Ammoniakharz stellten Schimmel & Co.**) das *Ammoniakharz-Oel* dar, ein ätherisches Oel von dunkelgelber Farbe, kräftig nach dem Rohmaterial riechend, lebhaft an Angelica-Oel erinnernd. Der Oelgehalt beträgt 0,3 %. Das specifische Gewicht ist 0,891 bei 15°; es siedet zwischen 250 und 290°.

Aus den Früchten von *Levisticum officinale* destillirten Schimmel & Co.***) 1,1 % ätherisches Oel, vom specifischen Gewicht 0,935.

Peucedanum Canbyi, eine indianische Nährpflanze von Henry Trimble****). Unter den 9 bis 10 knollentragenden, nord-

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 603; d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 196.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 47.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 48.
****) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 20, 6.

amerikanischen Peucedanumarten ist Peucedanum Canbyi, die „Chuklusa“ der Spokanindianer, wegen der Grösse und Schmackhaftigkeit ihrer Zwiebel die beliebteste. Man findet sie im Oregon und Washingtongebiete, wie sie denn überhaupt nur auf wenige Standorte beschränkt scheint. Sie ist 3 bis 8 Zoll hoch, hat einen kurzen kräftigen Stamm auf einem verdickten, mehr oder weniger verlängerten Wurzelstock, der in ein solides Tuber endigt; die Blätter sind fein segmentirt, die Dolden 5- bis 10strahlig, die Strahlen sind 1 bis 2 Zoll lang, die eiförmig länglichen Früchtchen 2 Linien breit, 4 lang. Der kugelförmige Tuber ist 3 bis 4 Zoll unter der Erde, hat einen Durchmesser von $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Zoll und ist mit einer schwarzen Schale bedeckt, die sich leicht wegreiben lässt und im Innern eine weisse, mehlartige Masse mit körniger, homogener Textur zeigt. Die aromatisch schmackhafte Frucht wird entweder roh oder gebacken gegessen, auch vermischt man sie mit Mehl und bereitet dann aus dieser Mischung ein sehr nahrhaftes Brot. Die Zwiebel enthält nach der Analyse Havard's 17,02 % Stärke, 3,25 % Albuminoïde, 1,24 % Glykose, 10,66 % Saccharose, 15,34 % Mucilago, 0,4 % Dextrin, 2,57 % Harz, 2,12 % Fett und Wachs, 4,20 % Asche, 7,9 % Feuchtigkeit und 35,3 % Cellulose und unbestimmte Bestandtheile. — Tannin vermochte man nicht nachzuweisen, wohl aber in der schwarzen Epidermis eine kleine Quantität Chlorophyll. Seine Schmackhaftigkeit verdankt das pflanzliche Product wohl seinem Gehalte an zuckerartigen Kohlehydraten, während es an Eiweisskörpern weniger reich ist.

In *Pimpinella Anisum* fand Lawson*) eine Fälschung von 70 % gekörntem Lehm, wie derselbe durch Pressen von feuchtem grauen Lehm durch ein Löchersieb aus Zink und späteres Trocknen in einem heissen Kasten leicht dargestellt werden kann.

Xanthoxylaceae.

Xanthoxylumrinden von J. Maisch**). Die Xantoxylumrinde wird von 2 Species gesammelt und als nördliche und als südliche Rinde unterschieden, die erstere wird nach unserer Bezeichnung von Xanthoxylum americanum Miller, die letztere von Xanth. Clava-Herculis L. gewonnen. Xanth. amer. ist ein bis zu 7 m hoher Strauch oder Baum, mit einer Stammdicke von 0,15 bis 0,2 m im Durchmesser, und wächst in Stromthälern von Massachusetts bis zum nördlichen Theile von Minnesota und zur Ostgrenze von Nebraska und Kansas. Nach Süden zu geht der Strauch bis zu den Gebirgen Virginiens. Für Xanth. amer. Miller werden in dem Berichte über die nordamerikanischen Wälder vom Jahre 1884 von Prof. Sargent folgende früheren Synonyme angegeben: Xanth. Clava-Herculis Lamarck, X. fraxinifolium

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 722.

**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 321 d. Amer. Pharm. Rundschau 1890, 8, 190.

Marshall, X. fraxineum Willd., X. mite Willd., X. ramiflorum Mich., X. tricarpum Hook, Thylax fraxineum Rafinesque. Xanth. Clava-Herculis L. ist ein höchstens 12 bis 14 m hoher Baum mit einem Stammdurchmesser von 0,3 m. Derselbe wächst ebenfalls in nassem Boden; seine grösste Verbreitung hat der Baum im südlichen Arkansas, in Louisiana und im östlichen Texas. Die Synonyme dieses Baumes waren: X. fraxinifolium Walter, Fragaria fraxinifolia Lamarck, X. carolinianum Lam., X. aromaticum Willd., X. tricarpum Michaux, Campanania fraxinifolia, Pseudopetalon glandulosum, Pseudopet. tricarpum und X. Catesbianum; diese vier letzten Namen wurden von Rafinesque gebraucht. Weitere Xanthoxylumarten oder Varietäten, deren Rinde aber zum arzneilichen Gebrauch wohl nicht gesammelt wird, sind: X. fructicosum Gray (X. hirsutum Buckley), ein 6—8 m hoher Strauch in Texas; X. caribaeum Lamarck im feuchttropischen Florida und auf den westindischen Inseln. Ueber die Aehnlichkeit oder die Unterschiede der Rinden dieser Xanthoxylumarten ist wenig Sicheres bekannt. Seit einigen Jahren ist die südliche Rinde nach Maisch's Beobachtungen von den früher gelieferten besonders durch das Fehlen der starken Dornen verschieden; an Stelle dieser sind zahlreiche konische Korkwucherungen vorhanden. Im anatomischen Bau ist kein Unterschied wahrnehmbar, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Rinde, anstatt von jüngeren Zweigen, neuerdings vom Stamm und den älteren Zweigen gesammelt wird. Die Rinde enthält bekanntlich krystallisirbares sowie amorphes Harz (Witte 1876) und einen schon im Jahre 1826 von Chevallier und Pelletan als Xanthopikrit beschriebenen Bitterstoff, der später als identisch mit Berberin gehalten wurde. E. G. Eberhardt hat indess diese Ansicht wiederlegt und hält denselben für ein eigenartiges Alkaloïd, von dem übrigens die nördliche Art mehr als die südliche zu enthalten scheint.

J. U. Lloyd *) berichtet *über das krystallinische Prinzip von Xanthoxylum fraxineum*. Das krystallinische Prinzip der Rinde, das Xanthoxylin, ist bereits lange bekannt. Verfasser giebt eine verbesserte Darstellungsmethode. Die getrocknete Rinde des genannten Strauches wird mit Alkohol erschöpft, derselbe dann abdestillirt und der schmierige Rückstand mit H_2O ausgewaschen. Hierauf mischt man eine schwache Lösung kaustischer Pottasche mit der öligen Masse und rührt um, bis das Oel verseift ist, giesst die ungelöste Masse, die zumeist aus Xanthoxylin besteht, durch Muslin, wäscht sie mit Wasser, um sie hierauf in kochendem Alkohol zu lösen. Die nach dem Erkalten anschiessenden Krystalle von Xanthoxylin werden durch Rekrystallisation aus heissem Alkohol gereinigt.

E. G. Eberhardt **) berichtet über *das wirkende Prinzip von Xanthoxylum carolinianum, Prickly ash bark*. Dasselbe wird

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 20, 5, 230.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 20, 5, 230.

aus der Rinde mit Petroleumbenzin ausgezogen, das Benzin abdestillirt und die rückständige ölige Masse zur Krystallisation beiseite gesetzt. Die sich bildenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisation aus Alkohol; sie sind nahezu farblos und schmelzen bei 119° C. Eine weitere Reinigung durch Thierkohle und Rekrystallisation aus heissem Alkohol ergiebt farblose, seidenartig glänzende, an und für sich geschmacklose Krystalle, die in alkoholischer Lösung jedoch etwas bitter schmecken und sich, ausser in Alkohol, noch in Aether und Chloroform lösen. Wenig löslich sind sie in Benzin, unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt man wenige Tropfen der alkoholischen Lösung zu Wasser, so resultirt eine beim Erhitzen verschwindende und beim Abkühlen sich wieder einstellende Trübung. Nach gewisser Zeit scheiden sich Flocken ab. Concentrirte H_2SO_4 löst das Präparat mit dunkelrother Farbe, verdünnt man die Lösung mit H_2O, so erhält man einen purpurblauen Niederschlag, der durch $CHCl_3$ nicht gelöst wird. Concentrirte HNO_3 löst es mit gelber Farbe. Erhitzt man die Lösung, so ändert sich die Färbung in roth unter Entwickelung von NO_2-dämpfen. Durch Wasser erhält man in der salpetersauren Lösung eine kleine Menge eines gelblich-weissen Niederschlages, der sich mit wässerigen Alkalilösungen zunächst gar nicht, dann aber nach und nach roth färbt. Mit Fe_2Cl_6 erhält man in alkoholischer Lösung keine Reaction, auch wird das Präparat durch heisse Alkalien nicht gelöst; indem es bei 119° C. schmilzt, wandelt es sich vorerst in eine amorphe, durchsichtige, harzartige Masse um, die von Eisessig beim Erwärmen leicht gelöst wird. Nach vorhergegangener Digestion mit HCl vermag die Lösung alkalische Kupferlösung nicht zu reduciren. Das Präparat verbrennt mit rauchender Flamme und entwickelt dabei einen aromatischen, etwas an Cumarin erinnernden Geruch. Trockenes Cl-Gas bewirkt in der ätherischen Lösung keinen Niederschlag. Die diesbezüglichen Verbrennungen lassen vorerst noch die Frage offen, ob dem Präparat die Formel $C_{20}H_{19}O_6$ oder $C_{30}H_{28}O_9$ zukommt. — Verfasser untersuchte auch die von Lloyd dargestellten Xanthoxylinkrystalle von Xanthoxylum fraxineum, die sich schon durch ihre plattenförmige Form von denen aus Xanthoxylum carolinianum unterscheiden. Sie werden durch Kochen ihrer alkalischen Lösungen zersetzt, während eine Digestion mit verdünnter HCl ohne Einwirkung auf ihren chemischen Bestand ist. Concentrirte H_2SO_4 löst sie mit hellrother Farbe, die schwefelsaure Lösung giebt mit H_2O einen weisslichen Niederschlag, der durch $CHCl_3$ gelöst wird. Concentrirte HNO_3 löst es mit tief rother Farbe, beim Verdünnen mit H_2O ergiebt sich ein mässiger, gelber Niederschlag, der in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, in wässerigen Lösungen leicht löslich ist und mit diesen blutroth gefärbte Lösungen bildet. In der ätherischen Lösung bewirkt trockenes Cl-Gas einen weissen, krystallinischen, pulverförmigen Niederschlag, der sich in Alkohol oder Aether kaum löst. Schmilzt man das Präparat mit Kali-

hydrat, so erhält man Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und ähnliche Fettsäuren. Es schmilzt bei 129,5° C. und erstarrt zu einer krystallinischen Masse bei 123 bis 125° C. Die Verbrennung ergab die Formel $C_{29}H_{37}O_8$. — Aus den Arbeiten des Verfassers geht hervor, dass die wirksamen Substanzen von so nah verwandten Pflanzen wie Xanthoxylum fraxineum und Xanthoxylum carolinianum verschiedener Natur sind.

Ueber die Bestandtheile der Rinde von Xanthoxylon senegalense D. C. referiren P. Giacosa und M. Soave*). Eine cylindrisch geformte, gedrehte Wurzel mit blassgelbem, etwas weissgeflecktem, hartem, zähem, schwerem, geruch- und geschmacklosem Holze, gefurchter, röthlich brauner, gelbgefleckter oder gelber, grüngefleckter Rinde von aromatischem, zunächst brennendem, dann kratzendem Geschmack. Die Verfasser isolirten aus der gepulverten Rinde vermittelst Alkohol das zu 0,4 % darin enthaltene Artarin, $C_{21}H_{23}NO_4$ oder $C_{20}H_{17}NO_4$, das in vieler Hinsicht Aehnlichkeit mit Berberin hat, ein amorphes, röthlich-grünes, an der Luft dunkelndes Pulver, das sich beim Erhitzen auf 210° bräunt, bei 240° unter Zersetzung schmilzt, auf Platinblech beim Verbrennen nach Chinolin riechende Dämpfe entwickelt und sich leicht in Aether, kochendem Amylalkohol und warmem Aceton löst. Das Hydrochlorat, $C_{21}H_{23}NO_4HCl$, besteht aus langen, weichen, tuftförmigen Krystallen, die sich bei 189° zersetzen; das Platindoppelsalz besteht aus blassgelben Nadeln, die bei 290° schmelzen und in Wasser und Alkohol unlöslich sind; das durch Einwirken von KJ auf das Hydrochlorat erhaltene Jodid, schlanke gelbe Nadeln bildend, ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich. Ein Trijodid, $C_{21}H_{23}NO_4HJ_3$, wird durch Behandeln einer kalten alkoholischen Artarinlösung mit einer Lösung von J in KJ erhalten, es bildet grünlich-braune, mikroskopische, in H_2O unlösliche Krystalle; das Sulfat ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das Nitrat eine dicke, gelatinöse, gelbe Masse, die aus Alkohol in Form dünner, bei 212° schmelzender Krystalle sich abscheidet; das Phosphat und Arsenat krystallisiren in schmutzig gelben Aggregaten von mikroskopischen Prismen, das Chromat ist aus langen, zarten, röthlich gelben Nadeln bestehend, Hydrobromat, Molybdat, Benzoat und Salicylat bilden gelbe, halbkrystallinische Pulver. Nimmt man für das Artarin die Formel $C_{21}H_{23}NO_4$ an, so muss man es als ein Methylhydroberberin ansprechen. Ausser diesem erhielten die Verfasser ein zweites, ein in blutrothen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Alkaloïd, das, mit Säuren erhitzt, gelbgefärbte Salze bildet. Das Sulfat schmilzt bei 265°, das Hydrochlorat bei 170° und das Platindoppelsalz bei 290°. Aus dem Petrolätherauszug der Rinde isolirten sie ferner eine neutrale, krystallinische mit Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$ wohl identische Substanz, die vielleicht aber auch der Formel $C_{14}H_{14}O_4$ entsprechen dürfte, durchsichtige, farblose, bei

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1053, p. 168.

123° schmelzende, sich in warmem Aether, Chloroform, Alkohol und leichten Petroleumdestillat schnell lösende Prismen. Durch concentrirte H_2SO_4 werden sie dunkelroth gefärbt. Fügt man H_2SO_4 zu einer Chloroformlösung des Präparates, so bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine intensive purpurrothe Färbung. Als vierten Bestandtheil gewannen Giacosa und Soave eine stickstoffhaltige, blassgelbe Salze bildende Substanz von unbekannter Zusammensetzung, dessen alkalische Lösung durch Fe_2Cl_6 hellgrün gefärbt wird.

C. Arzneischatz des Thierreichs.

A. Partheil*) zeigt, dass bei der Destillation von *Blatta orientalis* mit Kalilauge nicht, wie L. Reuter (s. Jahresbericht 1889, 147) irrthümlicherweise bewiesen zu haben glaubt, Trimethylamin, sondern nur Ammoniak entsteht. Hierfür spricht auch die von Reuter erhaltene Isonitril- und Senfölreaction, die beide nur für primäre Monamine charakteristisch sind, nicht aber für tertiäre, als welches doch das Trimethylamin anzusehen ist.

Pouchet und Beauregard**) haben einen *Pottfisch* anatomisch untersucht. Die darüber gemachten Mittheilungen haben indess bezüglich des Walratbehälters nichts Neues ergeben. Aus einem Querschnitte am Kopfe des jungen, 13,2 m langen Thieres, 1 m hinter dem Ende der Maxillarknochen, ergoss sich reichlich Walratöl, während gleichzeitig in der Nachbarschaft mannskopfgrosse Stücken Walrat gefunden wurden. Das Thier war an der Insel Ré angetrieben, ein seltenes Vorkommniss; denn es ist ausser dem vorliegenden nur ein einziger Fall aus diesem Jahrhundert bekannt.

H. Mühe***) berichtet über die *Aufbewahrung von Blutegeln* wie folgt: Bei Anwendung von Wasser, was nach Ansicht des Verf. zwar das bequemste, doch am wenigsten geeignete Aufbewahrungsmittel ist, bediene man sich am besten eines Gefässes, dessen Seitenwände mit feinen Oeffnungen versehen sind, um den Zutritt von Wasser zu gestatten, stelle es in einen grösseren Blechkasten mit Zu- und Abflussrohr und lasse einen gleichmässigen Wasserstrom den Kasten durchfliessen. Als Decke kann eine graue, ungebleichte Leinwand dienen. Steht eine Wasserleitung nicht zur Verfügung, so bringe man die Egel in einen gut glasirten, zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllten und mit Leinwand verschlossenen Topf und sorge im Sommer täglich, im Winter vielleicht alle 3 Tage für Wasserwechsel. Was die Temperatur des Wassers betrifft, so darf sie im Sommer 10°

*) Apoth.-Ztg. 1890, V, 119.
**) Compt. rendus T. CX. No. 15, p. 722 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 510.
***) Apoth.-Zeit. 1890, V. 627.

nicht übersteigen, im Winter nicht unter + 4° sinken und sind vor allem die Egel vor Wärme und Licht zu schützen. Als weitere Aufbewahrungsmethode schlägt Verf. die mit Wasser und Torf vor. Man schichtet die Egel zwischen mit reinem Wasser angefeuchteten Torf und verschliesst das Gefäss mit Leinwand. Zur Aufbewahrung in Erde mische man Lehm oder Thon mit $^1/_3$ Torf und reinem Wasser, bringe die so zugerichtete Erdmasse in ein genügend grosses Gefäss und setze die Egel auf die rauhe Oberfläche der Erdmasse. Hierauf stelle man das Gefäss in den Wind oder in Zugluft, was ein Verkriechen der Thiere zur Folge hat; an den Gefässwänden hochkriechende bringe man auf die Erdmasse zurück und verschliesse schliesslich den Topf mit Leinwand. Besonders ungeeignet zum Ankauf von Blutegeln ist der Sommer, da sie dann in der Begattung gestört, in der Coconbildung verhindert werden, oder, durch die Brutzeit geschwächt, stark unter der Wärme zu leiden haben und infolgedessen leicht erkranken. Die feuchte Erde ist deshalb der zweckmässigste Aufbewahrungsort, da sie den natürlichen Verhältnissen, unter denen die Egel leben, am nächsten kommt. Sollte Sterblichkeit unter den Egeln, die in Erdmasse aufbewahrt werden, eintreten, so bringe man die Thiere in reines Wasser unter den oben angegebenen Bedingungen.

Jacobs*) verwirft die von Mühe als am geeignetsten bezeichneten Methoden mit Erde oder Torf und schlägt vor die, Blutegel unter Wasser in einem grossen Glas, welches eine Handvoll gewaschener Kieselsteine enthält und mit Gaze verschlossen ist, am Licht aufzubewahren. Auf diese Weise hat Verf. zweimal über ein Jahr in demselben Gefässe Egel aufbewahrt, ohne dass auch nur einer zu Grunde gegangen wäre oder beim Gebrauch versagt hätte.

Nach Ausführungen von Vogler**) empfiehlt sich zur Aufbewahrung von *Blutegeln* ein mit Torf gefülltes Gefäss, das mit einem grösseren umgebenden Gefäss so in Communication steht, dass das Blutegelgefäss nur geringe Menge Wasser enthält, sobald das äussere grössere Gefäss mit Wasser gefüllt ist. Im Sommer wirkt die Verdunstungskälte des Wassers günstig.

F. Goldmann***) berichtet über *Oleum physeteris seu chaenoceti,* das *Döglingöl,* das Oel des Entenwals. Die Farbe des Oeles ist blassgelb und der Geruch rein thranig, es zeigt schwach saure Reaction. 100 Th. kochenden Alkohols (0,812) lösen 40 Th. des Oeles; die Lösung trübt sich beim Erkalten. Bei 3° scheidet sich palmitinsaurer Ketyläther aus. Nach dem Ausscheiden des Spermacets lösen 100 Th. Alkohol 100 Th. des Oeles. Das Oel zeichnet sich aus durch grosse Sternutationsfähigkeit.

Ueber die Secretionsorgane und die Secretion des Wachses

---

*) Apoth.-Zeit. 1890, V. 644.
**) d. Pharm. Zeitg. 1890, 35, 595.
***) Südd. Apoth.-Ztg. durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 348.

durch die Biene von G. Carlet *). Autor kommt auf Grund eingehender Studien zum Schlusse, dass das Wachs von den 4 letzten Bauchringen des Bienenleibes producirt wird; und zwar wird das Wachs nicht durch die Kutikularschichte dieser Ringe oder die intraabdominalen Drüsen abgeschieden, wie man bisher annahm, sondern durch die Zellen einer Epithelialmembran, welche Autor Wachsmembran (membrane cirière) nennt. Diese Membran liegt zwischen 2 Häutchen, von welchen das eine, äussere, die Kutikularschichte, das andere, innere, aber die innere Decke der antero-lateralen Theile des Leibringes vorstellt.

Die Wachssubstanz durchdringt die Kutikularschichte und sammelt sich aussen an der äusseren Seite dieser Schichte an, wo sie eine durch den zunächst liegenden Leibring bedeckte Wachslamelle bildet. Dieser Weg des Wachses durch die Kutikula ist durch die Studien des Autors experimentell festgestellt.

Coccus Axim-Wachs ist ein thierisches Product, das von San Salvador aus auf der verwichenen Pariser Ausstellung ausgestellt war. Es besteht aus kleinen, erbsenähnlichen Stücken, die auf der Innenseite gewöhnlich einen Theil des Balges jenes Insektes enthalten, von dem das Wachs herrührt. Dasselbe ist ziemlich weich und bricht leicht in dünne Blättchen. Im frischen Zustande besitzt es eine gelbliche Farbe und leicht ranzigen Geruch. Es schmilzt bei 35° C., ist in starkem, kochendem Alkohol sowie in Aether und Chloroform löslich und verseift sich leicht mit Terpentinöl. Den atmosphärischen Sauerstoff nimmt es sehr leicht auf, wird dadurch hart und bräunlich, in Alkohol und Aether unlöslich. Im centralamerikanischen Handel finden wir das Coccus Axim-Wachs in 350 g schweren, in Maisblättern eingehüllten Stücken. — Die das Wachs erzeugende Insektenart lebt in Venezuela und in einzelnen Theilen Mexikos, und zwar finden wir es auf Spondias Mombin, Spondias rubra und Xanthoxylon Pentanone und Xanthoxylon clava.

*) Compt. rend. 1890, CX, No. 7.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Ueber den Einfluss der Chemie auf die Entwickelung der Pharmakotherapie hielt P. C. Plugge*) bei Gelegenheit der Niederlegung der Rectoratswürde an der Universität Groningen einen Vortrag.

Ueber die chemischen Beziehungen der neueren synthetischen Arzneimittel hielt Paul Fritsch**) einen Vortrag auf der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Rostock.

*Culturhistorisches aus dem Reiche der Pharmacie und Medecin auf der wissenschaftlichen Ausstellung zum X. International. medicinischen Congresse****).

Vorräthighaltung comprimirter Gase und gesättigter Gaslösungen für analytische Zwecke empfiehlt A. Gawalowski****). Aus der durch Zeichnung erläuterten Beschreibung geht hervor, dass man einen Syphon mit einem Entwickelungsgefäss — beide müssen 9 bis 12 Atmosphären Druck aushalten — gasdicht verbindet und das im Entwickelungsgefäss erzeugte Gas in den Syphon leitet; unter öfterem Umschütteln des Syphons bildet sich eine übersättigte Lösung des betreffenden Gases, die zu analytischen Zwecken verwendet werden kann. Für einige Gase werden folgende Vorschriften gegeben: für Kohlensäureentwickelung: 6 Theile Natriumbicarbonat und 5 Theile Weinsäure oder 6 Theile Natriumbicarbonat und 4 Theile Oxalsäure oder 6 Theile Natriumbicarbonat und 8 Theile Natriumbisulfat, kalt; für Ammoniakentwickelung: 12 Theile Salmiak, 20 Theile Kalkhydrat und 3 Theile Wasser. Das Entwickelungsgefäss ist hierbei in ein langsam angeheiztes Wasserbad zu senken und bei Erreichung von 100° C. aus demselben zu heben, bis wiederum Temperatursteigerung im Entwickelungsgefäss erwünscht scheint; für Schwefelwasserstoff: 10 Theile Schwefeleisen, granulirt, und 16 Theile

*) Auszug in Apothek.-Ztg. 1890, 5, 637.
**) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 542.
***) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 441, 453, 460.
****) Prag. Rundschau 1890, 16, 1165.

halbverdünnte englische Schwefelsäure, kalt; für Wasserstoff: aus Zink und verdünnter Schwefelsäure in bekannter Weise.

Zur einfachen und schnellen Entwickelung reiner Gase bedient man sich nach H. Bornträger*) am besten einer Mischung von saurem schwefelsauren Natrium und dem die entsprechende Säure enthaltenden sauren, beziehungsweise neutralen Salze, z. B. zur Entwickelung von CO_2 einer Mischung von $NaHSO_4$ und $NaHCO_3$. Man wägt die gepulverten Salze nach gleichen Aequivalentgewichten ab, bringt sie in ein Kölbchen mit einem Gasentwickelungsrohre und fügt alsdann etwas Wasser hinzu. Die Salze lösen sich zum Theil auf, und es entsteht sofort eine gleichmässige und lang andauernde Gasentwickelung von reinem, nur etwas feuchtem Gase. Um trockenes Gas in grösseren Mengen zu erhalten, bedient man sich eines Kohlensäureapparates, füllt in die obere Kugel das Natriumbisulfat in Stücken, das andere Salz in die untere Kugel und befeuchtet dann das Natriumbisulfat mit Wasser. Es tropft dann eine concentrirte Lösung des Bisulfats stetig in das untere Salz, während das entwickelte Gas beim Durchströmen der Natriumbisulfatstücke ziemlich getrocknet wird.

Neuer Schwefelwasserstoffapparat von E. Drossaert**). Von einer gläsernen Injectionsspritze entfernt man den Stopfen und den Stempel und füllt sie alsdann mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen. Oben befestigt man mit Hilfe eines Kautschukschlauches ein U-Rohr, daran einen Hahn und schliesslich ein Gasableitungsrohr. Zum Gebrauch wird der Apparat in ein weithalsiges Glas gesetzt, welches Salzsäure enthält. Durch Schliessen des Hahnes lässt sich der Gasstrom unterbrechen. Will man den Apparat ausser Betrieb setzen, so schliesst man den Hahn, zieht die Spritze aus der Säureflasche heraus, taucht dieselbe in ein Gefäss mit Wasser und öffnet nun den Hahn wieder. Durch mehrmaliges Eintauchen in Wasser wird das Schwefeleisen gewaschen und der Apparat für spätere Benutzung entweder in Wasser eingetaucht aufbewahrt oder man lässt das Wasser abtropfen und trocknet die Vorrichtung. Die Säureflasche wird einfach zugestöpselt.

Schwefelwasserstoffapparat von Habermann***) ist dadurch praktisch, dass er die mit Eisensalz gesättigte specifisch schwere Flüssigkeit von den noch wirksamen Säuren möglichst getrennt hält, wodurch eine gute Ausnutzung der Säure erreicht wird.

Ein Apparat zur *Sauerstoffentwicklung nach Kassner* ist von Gawalowski****) construirt. Es ist eine Gasentwickelungsflasche mit 3fach durchbohrtem Kautschukstöpsel, welcher ein auf und nieder bewegbares Eimerchen mit Siebboden, einen Rührer und

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, 29, 140.

**) Bull. Soc. Royal de Pharm. 1890, 40.

***) Verh. d. naturf. Vereins, Brünn; durch Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 33.

****) Allgem. Oesterr. Chem. und Technikerzeit. 1890, S. 625 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 702.

das mit Watte zu füllende Ableitungsrohr enthält. In das Gefäss bringt man BaO_2 und Wasser, in das Eimerchen *Ferricyankalium.*

Kwasnik*) wendet *Calciumplumbat zur Förderung der Veraschung an bei Aschenbestimmungen.* Durch Abgabe von Sauerstoff bei mässiger Erwärmung befördert das Calciumplumbat die Veraschung; bei 20 Min. langem Glühen wird das Calciumplumbat quantitativ regenerirt, so dass eine genaue Aschenbestimmung ermöglicht und wesentlich erleichtert wird.

Ein principieller Fehler der *gebräuchlichen Exsiccatoren* besteht nach W. Hempel**) darin, dass man die Trockenmittel auf den Boden der Gefässe bringt. Dieselben müssen oberhalb der zu trocknenden Substanz angebracht werden. Im ersteren Falle findet nämlich, da die feuchte Luft leichter ist als die trockene, nur ein sehr geringer Austausch zwischen den verschiedenen Gasschichten im Exsiccator durch Diffusion statt. Im letzteren Falle dagegen kommt im Exsiccator eine starke Luftströmung dadurch zustande, dass die im oberen Theile gebildete trockene Luft, weil sie schwerer ist, fortwährend die feuchte Luft über der zu trocknenden Substanz verdrängt. — Einen sehr wirksamen Exsiccator erhält man, wenn man auf eine mattgeschliffene Glasplatte eine starkwandige Glasglocke mit abgeschliffenem Rande stellt und unter dieselbe möglichst hoch auf einen eisernen Dreifuss die Schale mit Chlorcalciumstücken bringt. Das Gefäss mit der zu trocknenden Substanz stellt man auf die Glasplatte.

Ueber das Aräopyknometer, ein einfaches Instrument zur Bestimmung des spec. Gewichts kleiner Mengen von Flüssigkeit von O. Schweissinger***). Das von Aug. Eichhorn in Dresden construirte und demselben patentirte Instrument besteht nach der Beschreibung und Abbildung des Verfassers aus einem mit Stöpsel versehenen Hohlraum, der meist nur 10 cc Inhalt hat und zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dient; an diesen Hohlraum schliesst sich nach unten die mit Quecksilber gefüllte Kugel an, welche zur Beschwerung dient; nach oben dagegen eine leere Schwimmkugel, auf deren oberen Theil die Scala aufgesetzt ist. Das Pyknometer kann für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser, und für solche, die schwerer als Wasser sind, hergestellt werden. Die Bestimmung des spec. Gewichts geschieht nun in der Weise, dass man die Kugel mit der zu wägenden Flüssigkeit füllt und mit einer leichten Drehung den Stöpsel so eindrückt, dass keine Luftblase entsteht. Nun spült man die Kugel aussen mit destillirtem Wasser ab und taucht das Instrument in einen Cylinder, welcher mit destillirtem Wasser von 17,5° C. (resp. 15° C.) gefüllt ist. Schliesslich liest man, zweckmässig unter dem Wasserspiegel, das spec. Gewicht einfach ab. Nach den Versuchen des Verfassers ist das Instrument recht brauchbar. Eine besonders

*) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 178—82.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3566.
***) Pharm. Centralb. 1890, 31, 69.

kleine Form desselben dient zur Bestimmung des spec. Gewichts von Frauenmilch sowie Harn und dürfte Aerzten wie Apothekern besonders willkommen sein. Neben seiner Brauchbarkeit empfiehlt sich das aus Glas geblasene Pyknometer auch noch durch seinen verhältnismässig geringen Preis.

Um aus 2 Flüssigkeiten von verschiedenem Procentgehalte resp. spec. Gewichte eine dritte von bestimmtem Gehalte zu mischen *), bediene man sich folgender Regel: „Es verhalten sich die zu mischenden Gewichtstheile resp. Volumina zu einander umgekehrt wie die Differenzen aus jedem der beiden gegebenen Procentgehalte oder spec. Gewichte und dem Gesuchten.

I. Beispiel für Procentgehalt.

a = 13 % b = 32 % c die gesuchte Flüssigkeit = 22 %

$$a : b = (b - c) : (c - a).$$

II. Beispiel für spec. Gew.

Temp. 15°. Flüss. a. sp. Gew. 1,190 soll mit Wasser spec. Gew. 1,000 zum spec. Gew. 1,124 verdünnt werden.

$$1{,}124 - 1{,}000 = 0{,}124$$
$$1{,}190 - 1{,}124 = 0{,}066$$

Man hat also 0,124 Liter der Flüssigkeit a mit 0,066 Liter Wasser zu verdünnen.

C. Glücksmann **) empfiehlt zur *Verdünnung von Flüssigkeiten auf ein bestimmtes spec. Gewicht* ohne Anwendung von Gehaltstabellen die Formel:

$$A = P\left(\frac{s - \sigma}{s(\sigma - 1)}\right),$$

worin A das Gewicht der nöthigen Wassermenge zur Verdünnung,
P das absolute Gewicht der Flüssigkeit,
s das gefundene spec. Gewicht,
σ das gesuchte spec. Gewicht
bedeutet.

Man erhält mit dieser Formel recht gute Resultate, doch ist es nothwendig, nach der Verdünnung das spec. Gewicht nochmals bei Normaltemperatur zu bestimmen, da häufig Contraction, seltener Vergrösserung des Volumens beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Wasser eintritt.

H. Mühe ***) bemerkt hierzu, dass die nachstehend, z. B. von H. Beckurts und B. Hirsch (Handbuch I, 191) vorgeschlagene Formel diesen Zweck viel besser erfüllt, da sie gestattet, für Wasser auch jede beliebige andere Flüssigkeit von einem grösseren oder geringeren spec. Gewicht wie Wasser zu wählen, was z. B. für die Verdünnung von Liquor Stib. chlorat. mit Salzsäure sehr wesentlich und erleichternd ist. Die Formel lautet:

---

*) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 784.
**) Zeitschr. d. allg. österr. Apothek.-Vereins 1890, 44, 95.
***) Repert. d. Pharm. 1890, 93.

$$x = \frac{p(s - s^{I})}{s(s^{I} - s^{II})},$$

worin x das gesuchte absolute Gewicht der Verdünnungsflüssigkeit,
p das absolute Gewicht der zu verdünnenden Flüssigkeit,
s das spec. Gewicht ebenderselben,
s^{I} das gesuchte spec. Gewicht,
s^{II} das spec. Gewicht der Verdünnungsflüssigkeit (welches bei Verwendung von Wasser natürlich = 1 ist)
bedeutet.

Es ist auch hier selbstverständlich nöthig, die Rechnung durch den Versuch zu bestätigen, da eventuell Contraction nach der Verdünnung das Resultat beeinflusst.

Gegenüber dieser Bemerkung wendet C. Glücksmann*) sich zunächst gegen die Beanspruchung der Priorität, die in diesem Falle ohne Bedeutung sei. Weiterhin wendet der Verfasser gegen die von Beckurts und Hirsch vorgeschlagene Formel ein, dass, wenn $s_2 > 1$ oder $s_2 < 1$ sei, so könnte man sich auf Grund der Beckurts-Hirsch'schen Gleichung im ersten Falle einer Nachcorrectur kaum entheben, im letzteren könne die Verdünnung leicht zu weit getrieben werden, und glaubt deshalb, dass es zweckmässiger sei, die Formel für die Verwendung des Wassers als Verdünnungsflüssigkeit zu beschränken. — Hierzu bemerkt H. Mühe, dass er die in Rede stehende Formel in der Praxis häufiger bei Flüssigkeiten, die leichter, als auch solche, die schwerer wie Wasser sind, mit Erfolg benutzt habe. Seiner Ansicht nach kommt es hauptsächlich auf die praktische Brauchbarkeit einer solchen Formel an, und da die von Beckurts-Hirsch aufgenommene eine ausgedehntere Anwendung bei ganz befriedigenden Resultaten zulässt, wie die des Herrn Glücksmann, so verdient erstere den Vorzug. Um ein Beispiel anzuführen, es ist ein Aether-Weingeist von 0,811 spec. Gewicht bei 15° C. mit Aether von 0,726 spec. Gewicht auf ein solches von 0,807 bei 15° C. zu bringen. Mischt man nun laut Berechnung 75 g dieses Aether-Weingeistes mit 4,5 g Aether (0,726), so erhält man eine Flüssigkeit von 0,806 spec. Gewicht bei 16,5° C.

Ueber einen neuen *Extractionsapparat* von F. Konther fällt W. Müller**) ein sehr günstiges Urtheil.

O. Knöfler***) berichtet über einen *neuen Extractionsapparat* aus der Fabrik von Max Kaehler und Martini, Berlin.

Porzellanschalen für quantitative Arbeiten von O. Knöfler****). Beim quantitativen Arbeiten mit den gewöhnlichen Porzellanschalen empfindet man es oft als einen grossen Nachtheil, dass der gefällte Niederschlag in den weitaus meisten Fällen seiner

*) Zeitschr. des österr. Apoth.-Verf. 1890, 44, 207; Repert. der Pharm. 1890. 173.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 206.

***) Zeitschrift für analyt. Chemie 1890, 28. 671—72.

****) Zeitschrift für analyt. Chemie 1889, 28, 673.

hellen Farbe wegen schlecht zu sehen ist. Auf Veranlassung von O. Knöfler liefert nun die Firma Kähler & Martini in Berlin Porzellanschalen mit dunkler Innenglasur, wobei selbst die letzten Spuren in der Schale befindlicher Niederschlagstheilchen zu sehen sind. Die Farbe — dunkelgrün — musste unter der Glasur eingebrannt werden, damit letztere nicht an Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien verliert.

Blochmann*) empfiehlt die *Reagentien zur qualitativen Analyse* auch in Anlehnung an das titrimetrische System herzustellen. Insbesondere sollen Säuren, Alkalien und allgemeine Reagentien doppelt normal, andere normal, die Lösungen der Edelmetalle halbnormal dargestellt werden. Oxydirend und reducirend wirkende Reagentien sollen im Liter 8 g verfügbaren Sauerstoff enthalten, oder 1 Liter soll 8 g Sauerstoff reduciren. B. hebt hervor, dass eine solche Concentration der Reagentien gleich eine ungefähre Bestimmung über die Mengenverhältnisse der zu analysirenden Stoffe giebt.

Eine neue Ablesevorrichtung für Büretten von G. Kottmayer**). Ein etwa 2 cm breites, einen schwachen Millimeter starkes, federkräftiges Blech (Packfong) wird so gebogen, dass der Durchmesser desjenigen Theiles, der die Bürette umfassen soll, etwas kleiner ist als der äussere Durchmesser der Bürette. An den die Bürette umfassenden Theil des Bleches werden zwei Lineale angelötet, deren nach oben gerichtete Kante zugeschärft ist und genau in der Mitte einen etwa $^1/_8$ mm tiefen und ebenso breiten Einschnitt hat. Das vordere Lineal ist etwas nach innen geneigt und kürzer als das hintere. Die dem Auge zugekehrten Flächen sind matt geschwärzt, doch hat das vordere Lineal an beiden Seiten einen mattweissen Fleck. Die beiden nach oben gekehrten Kanten der Lineale müssen genau in einer Ebene liegen und derart angebracht sein, dass sie diese Lage beim Gebrauche der Vorrichtung nicht verändern: stellt man den Apparat aufrecht, so soll die Ebene möglichst genau horizontal sein. Schiebt man die so hergerichtete Federzwinge über eine passende Bürette, so muss das vordere, kürzere Lineal so weit nach innen geneigt sein, dass es die Theilung leise streift; das Ganze muss an der Bürette festsitzen, so dass ein leichtes und zufälliges Verschieben ausgeschlossen ist, was am zweckmässigsten und besten durch einen eigens für diesen Zweck hergestellten Drücker bewirkt wird. Hält man beim Ablesen hinter die Bürette ein Stück weisses Papier, so heben der Meniscus und die Kanten der Lineale sich scharf vom Hintergrunde ab und erscheinen als eine einzige Gerade. Befindet sich das Auge zu tief, so treten die beiden Ecken des vorderen Lineals über der Kante des rückwärtigen scharf hervor; ist dagegen das Auge zu hoch, so wird über den beiden symmetrisch angebrachten weissen Flecken eine schwarze

*) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1890, 23, 31—35.
**) Pharm. Post 1890, 23, 317.

Linie auf weissem Grunde sichtbar; der Apparat ist beim Ablesen so einzustellen, dass die an beiden Linealen angebrachte Scharte noch deutlich sichtbar bleibt. Die auf diese Weise erreichbare Genauigkeit beim Ablesen soll mindestens ebenso gross sein, wie die durch Anwendung von Schwimmern erreichte, während gleichzeitig die den Schwimmern eigenthümlichen Unbequemlichkeiten wegfallen. Durch Ankleben eines auf steifem Papier gezeichneten Nonius auf der Innenfläche des vorderen Lineals lässt sich die Genauigkeit noch verschärfen; soll das Ablesen von $^1/_{100}$ cc ermöglicht werden, so muss die Ausflussspitze entsprechend dünn ausgezogen sein.

Kaliumjodat als Urmass für die Jodometrie, Alkalimetrie, Acidimetrie von Max Gröger*). Kaliumjodat erhält man durch Eintragen von sublimirtem Jod in mässig starke, möglichst kohlensäurefreie erhitzte Kalilauge, solange das Jod sich noch farblos löst. Die Lösung dampft man zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus kochendem Wasser um, bis die Lösung auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr einwirkt und sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung auch bei längerem Stehen nicht mehr bläut. Der alkoholische Auszug kann zur Darstellung von Jodkalium verwendet werden. (Man verdampft ihn, löst den Rückstand in Wasser, setzt etwas Jod bis zur starken Gelbfärbung zu, leitet H_2S ein, filtrirt und reinigt die aus der genügend eingeengten Lösung gewonnenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die Lösung des so erhaltenen Salzes muss vollkommen neutral reagiren und frei von Jodsäure sein). Zur Gehaltsbestimmung von $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung werden in einem Wägefläschchen etwa 0,15 g $KaJO_3$ (bei 100° getrocknet) abgewogen, in wenig Wasser gelöst, etwa mit der sechsfachen Menge reinen KaJ und überschüssiger reiner HCl versetzt und Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zugefügt. Es entsprechen 126,54 Jod (1 At.) 35,575 g $KaJO_3$ ($^1/_6$ Mol.) Hat man für p g $KaJO_3$ v cc Thiosulfatlösung gebraucht, so zeigt 1 v cc derselben $\frac{126,54\ p}{35,575\ v}$ g Jod und ihr Normalfaktor ist $\frac{1000\ p}{35,575} = a$. Zur Gehaltsbestimmung von $^1/_{10}$-Normalsäure setzt man eine gemessene Menge (50 cc) derselben zu einer Lösung von etwa 2 g $KaJO_3$ und 12 g KaJ in Wasser und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung, deren Normalfaktor auf oben beschriebene Weise gefunden worden ist. Braucht man w cc Thiosulfatlösung für s cc Säure, so ist $(w \,.\, a) : s = b$ der Normalfaktor. Gehaltsermittelungen von Normalsäure werden in gleicher Weise ausgeführt, nur muss man zehnmal so grosse Mengen der Jodsalze und eine entsprechende starke Thiosulfatlösung anwenden. In allen Fällen setzt man vor der völligen Entfärbung etwas

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 385.

Stärkelösung als Indikator zu. Durch die Säure von bekanntem Gehalt wird dann die Normal- oder Zehntelnormallauge gestellt. Die mitgetheilten Beleganalysen geben befriedigende Resultate.

Kaliumbitartrat als Grundlage der Acidimetrie und Alkalimetrie von Heinrich Heidenhain*). Zur Erlangung eines reinen Weinsteins wurde ein käufliches Präparat von hohem Reingehalt angewandt. Nach der Bestimmung des Calciumtartrats in dem Salze wurden 60 g in einem Liter Wasser unter Erhitzen gelöst und die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure versetzt, um das Calciumtartrat zu zerlegen, noch einige Minuten gekocht und in eine Porzellanschale filtrirt. Das Filtrat wurde während des Erkaltens häufig umgerührt, um ein Krystallmehl zu erhalten, das nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt wurde. Der Krystallbrei wurde durch einmalige Decantation gewaschen und aus $^9/_{10}$ der zuerst angewandten Menge siedenden Wassers umkrystallisirt. Das so erhaltene Krystallmehl wurde auf einem Trichter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis etwa 200 cc des Waschwassers durch Silbernitrat nicht mehr opalisirend getrübt wurden. Darauf wurde noch einige Male mit reinem Weingeist nachgewaschen und das Präparat bei 100° getrocknet. Man erhält das Salz auf diese Weise vollkommen rein als feinsandiges, krystallinisches, wasserfreies Pulver, das sich sehr gut für Wägungen eignet. Es ist nach der Angabe des Verfassers so wenig hygroskopisch, dass seine Aufbewahrung im Exsiccator überflüssig ist. Der Weinstein eignet sich der besprochenen Eigenschaften wegen und bei seinem ziemlich hohen Aequivalentgewicht sehr gut als Ursubstanz, um Normalalkalilösungen herzustellen. Er zeigt beim Titriren, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, einen sehr scharfen Umschlag und beim Eintritt des Umschlages von farblos in schwach rosa sind Alkali und Säure in genau äquivalenten Verhältnissen gemischt, wie die mitgetheilten Beleganalysen zeigen.

Zur Kenntniss des Lackmoïds von Otto Foerster**). Die Güte des käuflichen Lackmoïds beurtheilt der Verfasser nach seiner Löslichkeit in kochendem Wasser. Wird wenig oder gar kein blauer Farbstoff gelöst, so ist das Präparat so gut wie unbrauchbar; brauchbar ist es dagegen, wenn kochendes Wasser durch das Präparat intensiv und schön blau gefärbt wird. Um aus einem käuflichen Präparate den rein blauen, in saurer Lösung gelblich rosenrothen Farbstoff darzustellen, erschöpft man dasselbe in möglichst fein zerriebenem Zustande mit kochendem Wasser, jedoch nicht ganz vollständig, um die Lösung des allerdings sehr schwer löslichen rothen Farbstoffes zu vermeiden, fällt aus der erkalteten und filtrirten blauen Lösung den Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei

*) Pharm. Rundschau 1890, 8, 133.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 163.

nicht zu hoher Temperatur, oder löst ihn auf dem Filter in Alkohol, den man auf dem Wasserbade verdunstet. Hierbei bleibt ein in Gegenwart von Säuren orangerother Farbstoff, der durch Alkalien einen bräunlichen Ton und grüne Fluorescenz annimmt und der sich dem rohen Lackmoïd theilweise auch durch kaltes Wasser entziehen lässt, sowie etwas Lackmoïd in Lösung, das sich durch Aussalzen mit Chlornatrium vollständig ausfällen lässt. Die Ausbeute an reinem Lackmoïd aus einem käuflichen Präparat, das sich in kochendem Wasser reichlich löste, betrug etwa 40 %. Das so erhaltene reine Lackmoïd löst sich, wenn es ganz frei von Säure ist, in Alkohol mit rein blauer Farbe, in kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser mit blauer Farbe, die nicht ganz frei von violett ist, während reiner, nach des Verfassers Vorschrift bereiteter Lackmusfarbstoff sich in diesem mit rubinrother, bei intensiverer Färbung purpurvioletter Farbe löst. Eine solche Lackmoïdlösung bildet einen ganz vorzüglichen Indicator, der wegen der Schärfe des Umschlages sowie wegen seiner Farbeneinheit den Vorzug vor allen anderen zur Zeit gebräuchlichen Indicatoren verdient, soweit seine Anwendung zulässig ist. Auch das mit Lösung reinen Lackmoïds hergestellte Reagenspapier ist sehr empfindlich und besitzt vor dem Lackmuspapier manchen Vorzug. Eine ausgezeichnete Indicatorflüssigkeit lässt sich aus käuflichem Lackmoïd bereiten, indem 8 Theile des sehr fein zerriebenen rohen Präparates mit 100 Th. 20 %igen Alkohols etwa 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt werden. Nach dem Erkalten wird vom Rückstande abfiltrirt und mit einem gleichen Raumtheil absoluten Alkohols versetzt, um die Lösung haltbar zu machen. Durch die Anwesenheit geringer Verunreinigungen mit fluorescirendem und rothem Farbstoff erhält die auf Zusatz von Alkalien rein blaue Farbe des Lackmoïds einen schwachen Stich ins Violette, der sich bei steigender Alkalinität immer mehr verliert. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes, der sich bei Anwesenheit von Kohlensäure oder Ammonsalzen auch bei reinem Lackmoïd bemerkbar macht, setzt man, nachdem man den Gehalt der Lösung an Farbstoff durch Eindampfen einer gemessenen Menge ermittelt hat, so viel einer alkoholischen Lösung von Malachitgrün hinzu, dass auf 86 Theile Lackmoïd 14 Theile Malachitgrün kommen. Hierbei scheidet sich in kurzer Zeit ein blauer, in Wasser und stark verdünntem Alkohol unlöslicher, in absolutem Alkohol löslicher und durch Säuren wie Alkalien unveränderlicher Farbstoff aus, den man durch Filtration beseitigt.

Nach J. E. Marsh*) kommt die *Röthung von blauem Lackmuspapier* durch Säuren nur zu Stande bei Gegenwart von Wasser. Trockenes Salzsäuregas, reine Schwefelsäure (H_2SO_4), Eisessig röthen blaues Lackmuspapier nicht, nur rauchende Salpetersäure thut dies, weil sie leicht unter Oxydation eines Theiles der organischen Substanz Wasser bildet.

*) Chemical News 64, 2.

Zum *Löthen von Platintiegeln* verwendet Pratt*) *Goldchlorid*, welches bei höherer Temperatur metallisches Gold zurücklässt, das unter dem Löthrohr eine schöne Löthung bildet.

B. Specieller Theil.

1. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Chlor.

E. Kock**) empfiehlt die *Darstellung des Chlors* zur Chlorwasserbereitung aus Chlorkalk des Handels mit Salzsäure im Kipp'schen Apparat. Nach seiner Erfahrung ist ein so dargestelltes Chlorwasser rein, nur bei zu stürmischer Entwickelung tritt unterchlorige Säure auf.

Th. Salzer***) bemerkt zur *Prüfung des Chlorwassers* auf Gehalt an unterchloriger Säure, dass anfänglich stets etwas Quecksilber in Lösung gehe bei Schütteln des Chlorwassers mit überschüssigem Quecksilber. Um auf unterchlorige Säure zu prüfen, müsse man folgenden Weg einschlagen:

Das Chlorwasser wird mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt, stehen gelassen bis die überstehende Flüssigkeit kein Quecksilber mehr gelöst enthält. Hierauf schüttelt man den Rückstand von Quecksilberchlorür und überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salzsäure; nimmt diese Quecksilber auf, so ist Sublimat vorhanden gewesen und die Verunreinigung des Chlorwassers durch unterchlorige Säure erwiesen.

Th. Salzer****) berichtet ferner über eine Methode *zur Prüfung des Chlorwassers* auf unterchlorige Säure, welche auf einem von Lange und Näff angewandten Verfahren zur Analysirung von Gemischen von Chlor und Chlormonoxyd sich stützt. Während Chlor in einer salzsäurehaltigen Jodkalilösung nur Jod ausscheidet:



$$2KJ + Cl_2 + HCl = 2KCl + J_2 + HCl$$

thut Chlormonoxyd resp. unterchlorige Säure dies auf Kosten der Säure:



$$2KJ + HClO + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O.$$

Hat man also ein von Säure freies Chlorwasser, so würden 25 cc desselben bei der Gehaltsbestimmung mit 10 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure und 1 g Jodkalium zu versetzen, und nach der Titrirung mit Natriumthiosulfat zur Neutralisation der Flüssigkeit 10 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge nöthig sein.

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim., durch Pharm. Post 22, 814.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 354.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 410.
****) Pharm. Ztg. 1890, 35, 457.

Salzsäure. Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall stellten aus Chlormagnesium täglich 10000 kg Salzsäure dar, welche guten Absatz finden soll *).

Nach Le Roy **) nimmt *Salzsäure*, die nur eine *Spur freies Chlor* enthält, mit einigen Körnchen *Diphenylamin* je nach der Menge eine stärkere oder geringere Blaufärbung an.

L. Ducher ***) empfiehlt zum *Desarseniren von Salzsäure und Schwefelsäure*, diese Säuren mit Schwefelnatrium oder Sodarückständen zu versetzen, wodurch das Arsen von dem entwickelten Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Zum *Nachweis von freier Salzsäure im menschlichen Magensaft* empfiehlt J. Boas ****), 5 bis 6 Tropfen, oder noch weniger, Mageninhalt mit 2 bis 3 Tropfen einer Lösung von 10 g Resorcin, 3 g Rohrzucker und 3 cc Weingeist in 110 cc Wasser zu versetzen und in einem Porzellanschälchen über einer kleinen Flamme zur Trockne zu bringen. Bei Anwesenheit von Salzsäure (oder anderen starken anorganischen Säuren) erhält man einen schönen rosa- bis zinnoberrothen Spiegel, welcher sich beim Erkalten allmälig verfärbt. Die Reaction gelingt noch bei einem Gehalt von $^1/_{200}$ % Salzsäure; organische Säuren, wie Essig-, Milch- und Buttersäure, geben sie nicht.

F. A. Hoffmann †) hat die Richtigkeit der von Leo in Vorschlag gebrachten *Säurebestimmung des Mageninhaltes mittels kohlensauren Kalk* (s. Jahresb. 1889, 176) nicht bestätigen können, weshalb H. die Prüfung des Verfahrens unternahm. Seine Vorversuche zeigten, dass recht complicirte Vorgänge beim Leo'schen Verfahren obwalten, und haben J. Wagner veranlasst, die Untersuchungen fortzusetzen. Letzterer fand, dass primäres Natriumphosphat nicht ohne Einfluss auf Calciumcarbonat ist, vielmehr werden etwa 30 % des Phosphates neutralisirt. Selbst wenn das Salz NaH_2PO_4 völlig ohne Einwirkung auf Calciumcarbonat wäre, würde es nicht zulässig sein, in der von Leo vorgeschlagenen Weise das Phosphat nach Abstumpfung der Salzsäure zu titriren, denn bei Gegenwart von Salzsäure würde zweifellos auch das Natriumphosphat auf Calciumcarbonat einwirken. In der Lösung, in der Salzsäure und primäres Natriumphosphat gemischt wurden, findet sich neben diesen Verbindungen auch Kochsalz und Phosphorsäure, welche letztere mit Calciumcarbonat wieder in der Kälte primäres Calciumphosphat bildet. Hierdurch würde natürlich ein Minderverbrauch von Alkalien für das saure Phosphat bedingt und ein relativ zu hoher Gehalt an freier Säure gefunden werden. Dass bei Gegenwart von Chlorcalcium das primäre

---

*) Handelsber. v. Gehe & Co., April 1890, 42.

**) Bull. de la Soc. Chim. de Paris [3] 2, 729.

***) Mon. scientifique (4) 3, 1273—84.

****) Centralbl. f. klin. Medic. 1888, 817 durch Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, 648.

†) Centralblatt für klin. Med. 1890, No. 40.

Natriumphosphat doppelt soviel Alkali gebraucht als bei Abwesenheit von Chlorcalcium, ist richtig; das zunächst gebildete schwach alkalisch reagirende primäre Natriumphosphat setzt sich mit Chlorcalcium um, und da diese Verbindung in Wasser unlöslich, so tritt keine Rothfärbung des Phenolphtaleïns ein, wenn das zweite H-Atom der Phosphorsäure gesättigt ist. Weiterhin zugesetztes Alkali bewirkt die Bildung des tertiären Calciumphosphats und erst dann ruft überschüssiges Alkali Rothfärbung hervor.

Brom.

Zur Darstellung *gasförmiger Bromwasserstoffsäure* empfiehlt A. Recoura*) Schwefelwasserstoff in eine hohle, enge Flasche zu leiten, in welcher sich Brom unter Wasser oder besser unter Bromwasserstoffsäure befindet. Die so entwickelte Bromwasserstoffsäure wird vom anhaftenden Brom gereinigt, indem man sie in eine zweite Flasche durch eine Lösung von Bromkalium, in welcher rother Phosphor vertheilt ist, leitet. Autor hat gefunden, dass das so erhaltene Gas keine Spur von Schwefelwasserstoffgas enthält.

Zur „*Ex tempore-Bereitung*“ *von Bromwasserstoffsäure* schlägt H.**) die bekannte Darstellungsmethode aus Kaliumbromid und Weinsäure vor. Ref. bemerkt hierzu, dass schon B. Fischer in der Pharm. Zeit. 1887 p. 112 ausführte, eine derartige Vorschrift sei nicht mehr zeitgemäss, wo andere Darstellungsmethoden zur Erlangung eines reinen Präparats (so von Crismer, Ber. d. d. chem. Ges. 1884 p. 649) vorhanden seien.

Durch Uebergiessen von *fein gepulverter Stein- oder Braunkohle mit Brom* findet nach Stahlschmidt***) auch in Gegenwart von Wasser eine lebhafte Reaction unter *Entwickelung von Bromwasserstoff* statt; es entsteht eine harzige, im Ueberschuss von Brom lösliche Masse. Durch Erwärmen an der Luft wird das überschüssige Brom ausgetrieben. Die letzten Spuren entfernt man durch Waschen mit Wasser und 75 %igem Weingeist. Diese Bromkohle hat das Aussehen einer gewöhnlichen Magerkohle. Wird dieselbe erhitzt, so fängt bei 180° eine Entwickelung von Bromwasserstoff an, und durch Erhitzen zur dunklen Rothgluth, wobei schliesslich alles Brom ausgetrieben wird, erhält man einen sehr gleichmässigen, reinen Strom von Bromwasserstoff; es entstehen nebenbei weder Kohlensäure noch Theerproducte. Die Bromkohle wird von den Alkalicarbonaten und schwachen Laugen kaum angegriffen. Mit concentrirter Lauge giebt sie Bromalkalien. Mit verschiedenen Kohlen des Aachener Reviers wurde eine Bromkohle erhalten, deren Gehalt an Brom je nach der Kohle zwischen 46 bis 52 % schwankte.

---

*) Compt. rend. 1890, CX. 14.
**) Pharm. Zeit. 1890, 35, 36.
***) Chem. Ztg. 1890, 14, 527.

Jod.

Gewinnung von *Jod durch Elektrolyse* seiner Metallverbindungen nach Parker und Robinson*):

Das Zersetzungsgefäss ist durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilt: die eine enthält die mit H_2SO_4 versetzte Lösung des Jodmetalls und die Anode von Platin oder Kohle; die andere eine alkalische Lösung und die Kathode. Die Stromdichte soll 0,02 Ampère auf 1 qcm der Platte betragen.

Darstellung des reinen Jods von Franz Musset**). Eine beliebige Menge Jod wird in einem Becherglase mit einer concentrirten Jodkaliumlösung übergossen und das mit einer Glasplatte bedeckte Glas bis zum Schmelzen des Jods erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Jod zerdrückt, auf einem Trichter gesammelt und nach dem Abtropfen der Mutterlauge mit Wasser ausgewaschen. Man soll auf diese Weise ein völlig chlorfreies Product erhalten.

Sauerstoff.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff von G. Kassner***). Nachdem der Verfasser schon früher†) gezeigt hat, dass Ferricyankalium bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoff zerlegt, giebt er jetzt bekannt, dass die gleiche Reaction eintritt, wenn man etwa 80 % BaO_2 mit Ferricyankalium und etwas Wasser zusammenbringt. Es entwickelt sich ohne Erwärmung und ohne Zusatz von Alkali reiner Sauerstoff; die Menge des zugesetzten Wassers ist ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction, welche in der Weise vor sich zu gehen scheint, dass unter Reduction des Ferricyankaliums zu Ferrosalz ein schwer lösliches Baryumkaliumferrocyanat gebildet wird: $BaO_2 + Fe_2(CN)_6, (KaCN)_6 = [Fe(CN)_2Ka_3(CN)_4]_2Ba + O_2$. Die Entwickelung des Gases geht sehr rasch vor sich, will man sie langsamer verlaufen lassen, so muss man die beiden Stoffe nicht als Gemisch, sondern getrennt anwenden und allmälig mit einander in Berührung bringen. Soll das Gas in einem Gasometer aufgefangen werden, so benutzt man einen nicht zu grossen Kolben, der etwa halbvoll mit der Mischung beschüttet ist, und giesst bis 3/4 seines Inhaltes Wasser hinzu. Der Kolben wird alsdann rasch vermittelst eines gut schliessenden Stopfens mit einem Gasometer verbunden. Diese Methode liefert fast chemisch reinen Sauerstoff, ist gefahrlos und billiger als alle übrigen gebräuchlichen Methoden, da das Reactionsgemisch aufgearbeitet und zu neuen Darstellungen von Sauerstoff benutzt werden kann.

Zur *Darstellung eines vollkommen reinen Sauerstoffs im Kipp'-*

*) Electrician 23, 344, d. Chem. Centralblatt.
**) Pharm. Centralh. 1890, XI, 230.
***) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 448.
†) S. Pharm. Jahresb. 1889, 24, 179.

schen Apparate benutzt man nach A. Baumann*) am besten Braunstein mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Man wählt hierzu eine hochprocentige Braunsteinsorte, welche man in kleine Stücke zerschlägt und durch Absieben vom Pulver befreit. Nachdem man in die mittlere Kugel des Apparates einen Kautschukring gebracht und soviel Asbest um denselben herumgelegt hat, dass die Braunsteinkörner nicht in die untere Kugel gelangen können, füllt man die mittlere Kugel fast ganz mit dem Braunstein an und beschickt dann die obere Kugel mit dem angesäuerten Wasserstoffsuperoxyd.

Auf 1 Liter käuflichen Wasserstoffsuperoxyds setzt man allmälig 150 g concentrirte Schwefelsäure zu.

Anwendung des Sauerstoffes bei der quantitativen Analyse. W. Minor**) empfiehlt die Verwendung des Sauerstoffs bei fast allen Glühoperationen, sofern nicht seine Anwendung eine Zersetzung des Glührückstandes bewirkt. Bei der Weinanalyse kann man das Extract in wenigen Minuten veraschen, wenn man im Sauerstoffstrom gelinde glüht Ebenso empfiehlt sich die Anwendung des Sauerstoffs bei den Producten der Zuckerfabrikation und mancher anderen Zweige, um ein schnelleres Veraschen zu bewerkstelligen. Bei der Bestimmung von Schwefel oder Schwefelsäure verfährt man am besten auf folgende Weise: Der gut ausgewaschene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird noch nass in einen Platintiegel gebracht und nach dem Verjagen des Wassers und Verkohlen des Filters im Sauerstoffstrom geglüht.

J. C. Thresh***) giebt eine *Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs an,* die darauf beruht, dass salpetrige Säure bei Abwesenheit von Sauerstoff nur 1 Aequivalent Jod frei macht, während durch Sauerstoff das bei der Reaction gebildete NO wieder oxydirt wird und dadurch die dem Sauerstoff äquivalente Menge HJ in Jod verwandelt. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in einer Leuchtgasatmosphäre. Der Apparat besteht aus einem weithalsigen Gefäss mit 4fach durchbohrtem Stopfen. In einer Oeffnung befindet sich ein Scheidetrichter, in einer zweiten eine Bürette mit Thiosulfatlösung, in den beiden übrigen einfache Gaszuleitungsröhren mit Gummischläuchen. Durch letztere leitet man $^1/_4$ Stunde lang Leuchtgas in den Apparat, bringt dann das zu untersuchende Wasser in den Scheidetrichter, fügt je einen cc einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit und 20 g Kaliumjodid in 100 cc Wasser und einer verdünnten H_2SO_4 vorsichtig hinzu, setzt auf den Scheidetrichter den Stopfen auf, so dass alle Luft verdrängt ist, mischt die Flüssigkeiten im Scheidetrichter, verbindet jetzt den Gasableitungsschlauch mit dem Scheidetrichter und lässt durch Leuchtgas die Flüssigkeit des Scheidetrichters in den Apparat fliessen, worauf

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 79.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 671.
***) London Chemical Society 16/I; durch Chemical News 61, 57—58.

man mit der Thiosulfatlösung titrirt. Zur Feststellung des Titers der angewandten Jodkaliumnitritlösung pipettirt man nach Entfernung des Scheidetrichters 5 cc der Lösung und 5 cc H_2SO_4 in das Gefäss und titrirt von Neuem.

Ueber die *Bedeutung des Ozons als Desinficiens* von Hermann Sonntag *).

Die beim Vermischen von *Ozonwasser* mit Flusswässern beobachtete Phosphorescenz ist von Liebreich **) dahin erklärt, dass dieselbe eine momentane Oxydation der kleinsten Lebewesen sei, die in den betreffenden Wässern enthalten sind.

E. Ritsert ***) führt im Weiteren aus, dass beim Vermischen des *Ozonwassers* mit Flusswässern Ozon reducirt würde und durch diese Aenderung in der Dichtigkeit und dem Zusammenhang eines Körpers, also durch Arbeit, Leuchteffecte hervorgebracht werden könnten.

Sauerstoff und Ozon in der Therapie und ihre Bereitung in der Apotheke. Marpmann †) empfiehlt, ein Gemisch von Baryumsuperoxyd und dichromsaurem Kalium mit reiner concentrirter Schwefelsäure zu behandeln. 10 g BaO_2 (von $BaCO_3$ befreit) und 10 g $K_2Cr_2O_7$ mit Schwefelsäure übergossen, liefern etwa 3 Liter Sauerstoffgas mit starkem Ozongehalt in ungefähr 3 bis 4 Stunden. Zur Herstellung des Gases dient eine Wulff'sche Flasche, die in den gegenüberliegenden Seitenwänden zwei Ansätze führt. In dem einen dieser Ansätze wird ein Rohr befestigt, welches durch Lampen erhitzt wird und dazu dient, mittels eines Gummigebläses das entwickelte Gas durch einen heissen Luftstrom auf eiternde Wunden oder diphtheritische Beläge etc. zu leiten; der andere Ansatz trägt einen Gummischlauch mit Inhalationsrohr, welches zum Athmen dient. Für die Therapie ist diese Art der Darstellung von ozonisirtem Sauerstoff offenbar sehr zweckmässig, da das frisch dargestellte Ozon jedenfalls energischer wirkt als ein unhaltbares Dauerpräparat.

Ueber Ozonwasser von Hermann Thoms ††). Der Verfasser hat die Fabrikation des Antibakterikon von Dr. Graf & Co. in Augenschein genommen und bestätigt die Angaben der Fabrikanten, wonach Sauerstoffgas in einem elektrischen Apparate von Siemens & Halske ozonisirt und in einem geeigneten Absorptionsgefäss in wässerige Flüssigkeit geleitet wird. Um das Ozon in wässeriger Lösung haltbar zu machen, setzen die Fabrikanten dem sterilisirten Absorptionswasser eine kleine Menge Chlornatrium und Salzsäure hinzu.

Thoms untersuchte das genannte Präparat, welches bereits mehrere Tage alt war. Beim Oeffnen der Flaschen trat ein un-

---

*) Zeitschr. f. Hyg. 1890, 8, 95.
**) Aerztlicher Prakt. No. 6, 1890 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 372.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 372.
†) Pharm. Centralh. 1890, 31, 95.
††) Pharm. Centralh. 1890, 31, 51.

verkennbarer Geruch nach unterchloriger Säure auf; das Wasser zeigte saure Reaction und schmeckt säuerlich. Jodkaliumstärkekleister wurde sogleich gebläut und Silbernitrat gab reichliche Fällung. Ozon liess sich nicht darin nachweisen. Das Chlor wurde durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt und ergab auf HCl berechnet 0,116 %. Der Verdampfungsrückstand betrug 0,164 % und bestand im wesentlichen aus Chlornatrium, das eine Spur Kalk enthielt. Die durch Titration mit Normalalkalilauge bestimmte Säure betrug auf HCl berechnet 0,04015 %.

Zur quantitativen Ozonbestimmung wurden 100 g des Graf'schen Ozonwassers mit Jodkalium behandelt, zur Bindung des ausgeschiedenen Jods wurden 2,5 cc $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfatlösung gebraucht, welche 0,0006 g Ozon oder 2,8 cc desselben im Liter entsprechen würden, vorausgesetzt, dass das Jod ausscheidende Agens auch wirklich Ozon ist.

Bei einer erneuten Untersuchung benutzte Thoms Präparate, welche durch Sättigen von sterilisirtem, destillirtem Wasser mit Ozon hergestellt waren, und auch solche, welche noch einen Zusatz von Salzsäure und Chlornatrium enthielten. Das reine Ozonwasser zeigte starken und deutlichen Ozongeruch, welcher sich beim Oeffnen der Flasche im ganzen Zimmer bemerkbar machte, auch das Ozonwasser mit Zusatz hatte denselben starken Ozongeruch, welcher jedoch schon nach 24 Stunden völlig verschwunden war und einem deutlich unterchlorigsauren Geruch Platz machte. Das Ozon wirkt demnach wahrscheinlich in der Weise auf Salzsäure ein, dass unterchlorige Säure resp. freies Chlor entsteht. Ob neben diesen Körpern auch noch Ozon in dem Wasser vorhanden ist, dürfte schwer zu unterscheiden sein.

Eine neue Reaction zur Unterscheidung von Wasserstoffsuperoxydlösungen von Ozonlösungen von A. Gawalowski*). Wird ein zu prüfendes Wasser, in welchem Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon vermuthet wird, mit Bleiessig versetzt, so entsteht bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitiger Gasentwickelung ein anfangs braunrother Niederschlag (von Bleisuperoxydhydrat), der in kurzer Zeit von braunroth in hellroth, dann orange, fleischroth und endlich in weiss übergeht. Selbst in sehr verdünnten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt anfangs eine untrügliche Bräunung, die nach und nach obige Phasen der Färbung durchmacht, indess ohne die sonst stürmische Gasentwickelung.

Wird eine Wasserstoffsuperoxydlösung mit basischer Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht anfangs schwarzes Kupfersuperoxyd, welches rasch aus schwarz — bei starken Lösungen von H_2O_2 unter reichlicher Gasentwickelung — in blauschwarz, graublau und schliesslich in hellblaues Kupferoxydhydrat übergeht. Diese Reaction trifft auch bei allen anderen wasserlöslichen Blei- und Kupfersalzen in alkalischer Lösung zu.

*) Prag. Rundsch. 1890, 4, 79.

Eine wässerige Lösung von Ozon dagegen wird von keinem der eben genannten Reagentien verändert und bewirkt auch keine Gasentwickelung.

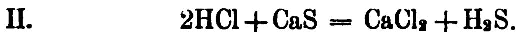
Schwefel.

Rhombischer Schwefel aus Schwefelwasserstoff von F. B. Ahrens*). Schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeiten scheiden in der Regel Schwefel aus, und zwar in Gestalt eines feinen gelben Pulvers. Ahrens beobachtete die Ausscheidung von krystallisirtem Schwefel aus mit getrocknetem Schwefelwasserstoff gesättigtem Pyridin. Der Schwefel bildete rhombische Oktaëder mit scharfen Kanten und glänzenden Flächen. Die Bildung des krystallisirten Schwefels erklärt sich wohl so, dass H_2S infolge seines sauren Charakters mit den Pyridinbasen lockere Verbindungen bildet, die allmälig durch den Luftsauerstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. Dieser wird zunächst von den Basen gelöst und krystallisirt dann allmälig aus diesen Lösungen aus.

Eine Methode zur *Darstellung völlig reinen Schwefelwasserstoffs* empfiehlt Habermann**). Man mischt in einem mit Sicherheitsrohr versehenen Kolben 1 Th. CaS und 2 Th. kryst. $MgCl_2$ mit Wasser zu einem dünnen Brei und legt eine Waschflasche vor. Beim Erwärmen entwickelt sich Schwefelwasserstoff nach den Gleichungen:



I. $MgCl_2 + nH_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl + (n-2)H_2O$



II. $2HCl + CaS = CaCl_2 + H_2S.$

Da die der Gleichung I. entsprechende Reaction nur beim Erhitzen stattfindet, so hört mit dem Auslöschen der Flamme die Gasentwicklung auf.

Ueber die *Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlaugen mit Anwendung von Wasserdampf* von B. Deutecom und F. Rothe***). Wird eine Lösung von Calciumsulfhydrat zum Kochen erhitzt, so scheidet sich krystallinisches Calciumhydroxyd aus und H_2S entweicht. Es zeigt sich dabei die eigenthümliche Erscheinung, dass stärkere Laugen beim Erhitzen fast kein Wasser verlieren, sondern dass sich nur $Ca(OH)_2$ und H_2S abscheiden, bis dieselben noch 20° B. haben, umgekehrt schwächere Laugen anfänglich fast nur Wasserdampf entwickeln, bis sie ebenfalls 20° B. stark sind. Bei weiterem Kochen bilden sich Calciumhydroxyd, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf in dem Maasse, dass die filtrirte Flüssigkeit stets etwa 20° B. zeigt. Liesse sich ein Eindampfen der Laugen in der Praxis durchführen, so wäre das der einfachste Weg zur Gewinnung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs. Dieses Verfahren bringt jedoch leider den Uebelstand mit, dass das sich

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2708.
**) Verhandl. d. naturw. Vers. zu Brünn; durch Chem. Ztg. 13. Rep. 314.
***) Chem. Industrie 1890, 13, 25.

ausscheidende $Ca(OH)_2$ sehr feste Krusten bildet, welche die Apparate zerstören, die Wärmeübertragung durch die Gefässwände erschweren und nur mühsam entfernt werden können.

Wie von Miller und Opl fanden, bewirkt durch oder über die stark bewegte Lauge geleiteter Wasserdampf ebenfalls eine theilweise Entschwefelung derselben. Der hierzu verwendete Wasserdampf dient erstens zur Wärmezufuhr, zur Einleitung der chemischen Reaction und zum Ersatz der bei dieser verbrauchten Energie und zweitens als inertes Gas zum Wegführen des entwickelten H_2S. Eine chemische Wirkung ist ausgeschlossen; die Lauge enthält reichlich genug Wasser, welches in die chemische Reaction tritt. Denn wenn man nach B. Deutecom und Rothe die Lauge im Wasserbade auf 92 bis 93° erhitzt, also ohne dass Wasserdampf entwickelt wird, und einen Strom irgend eines inerten Gases, z. B. kohlensäurefreien Leuchtgases, hindurchleitet, so erfolgt eine ziemlich schnelle Entschwefelung.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen unter Anwendung von Wasserdampf arbeiteten v. Miller und Opl aus, welches Deutecom und Rothe in der Praxis prüften. Das Verfahren erfüllte jedoch die auf dasselbe gesetzten Hoffnungen nicht. Die Reaction geht ungemein langsam vor sich, so dass selbst in grossen Apparaten in der Zeiteinheit nur wenig geleistet werden kann und deshalb Anschaffungs- und Unterhaltungskosten der Apparate, Arbeitslöhne, Kraft- und Wärmeverbrauch zu hoch ausfallen für je 100 kg des gewonnenen Schwefels.

Auch an die technische Verwerthung des ausgeschiedenen Kalkhydrates hatte man grosse Hoffnungen geknüpft. Wie Deutecom und Rothe fanden, hatte der getrocknete Niederschlag die Zusammensetzung: CaH_2O_2 72,55 %, H_2O 6,92 %, $CaCO_3$ 20,11 %, $CaSO_4$ 0,42 %. Zur Chlorkalkdarstellung verwendet, gab er im besten Falle ein Product mit 12 % Chlor; ein ebenso mangelhaftes Resultat lieferte der Versuch, diesen Kalk zur Kausticirung von Soda zu verwenden. Es ist also das v. Miller nnd Opl'sche Verfahren für die Praxis nicht geeignet.

J. Muter*) berichtet über *Analysen von Schwefligsäuredesinfectionspulver*. Zur Bestimmung der wirksamen schwefligen Säure werden 2 g des Pulvers auf ein kleines Filter gebracht und mit absolutem Aether bis zur Entziehung aller Phenole und theerigen Körper behandelt. Sobald der Aether von dem Pulver abgetropft ist, wird der Rückstand in 50 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung gegeben, unter Schütteln eine halbe Stunde darin belassen und schliesslich das überschüssige Jod mittels Thiosulfat zurücktitrirt. Bei Gegenwart von Kalk ist dieses Verfahren nicht exact. Um die zurückgegangene schweflige Säure zu bestimmen, giebt M. 20 g Pulver in eine Kochflasche mit 200 cc Wasser, schüttelt und filtrirt einen aliquoten Theil ab. (Unlösliches Calciumsulfit

*) The Analyst. 15, 63.

bleibt auf dem Filter zurück.) Das Filtrat, 20 cc, wird mit überschüssigem Brom behandelt und von gebildetem Bromkresol abfiltrirt. Mittels Chlorbaryum bestimmt man die gesammte Schwefelsäure; ein Theil der letzteren stammt aus schwefelsaurem Kalk. Man bestimmt in einem anderen Theil der Lösung den Kalk und berechnet die äquivalente Menge Schwefelsäure, welche von der gesammten Schwefelsäure abgezogen wird. Berechnet man den Rest auf schweflige Säure, so erhält man die zurückgegangene oxydirte schweflige Säure durch Subtraction des Restes von der vorher jodometrisch bestimmten schwefligen Säure.

War das Desinfectionspulver mittels kieselsäurehaltiger Basis hergestellt, so giebt man 2 g Pulver in überschüssiges Bromwasser; fernere 2 g werden mit chlorfreier rauchender Salzsäure befeuchtet, zur Trockne verdampft, wieder gelöst und in beiden Flüssigkeiten Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Resultaten, auf schweflige Säure berechnet, giebt den Gehalt derselben in 2 g Pulver an.

War die Basis vollkommen frei von Sulfaten, so erhält man gleichzeitig einen Aufschluss über den Gehalt an zurückgegangener schwefliger Säure.

A. Link*) giebt an, dass *Acidum sulfur. pur.* des Handels fast stets Stickoxydverbindungen enthalte. Es ist L. nicht gelungen, diese Stickoxydverbindungen durch Kochen der Säuren, nach dem von Reichardt angegebenen Verfahren, mit Schwefel zu beseitigen.

Auf eine *Fehlerquelle bei Schwefelsäurebestimmungen* weist E. von Meyer**) hin. Beim Abdampfen grosser Flüssigkeitsmengen gelangen aus dem Leuchtgase nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure in das Wasser. 2 Liter destillirtes Wasser, auf einem Wasserbade in einer Porzellanschale auf etwa 50 cc eingedampft, was 6 Stunden währte, gaben, mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, 0,0426 g $BaSO_4$ = 0,01462 g SO_3 oder auf 1 Liter 0,00731 g SO_3. — 1 Liter destillirtes Wasser, über einer kleinen Bunsenflamme derart verdampft, dass stets 40 bis 50 cc Wasser in der Platinschale waren, gaben bei einer Versuchsdauer von 12 Stunden 0,0309 g $BaSO_4$ = 0,0106 g SO_3. Die relativ grössere Menge SO_3 erklärt sich aus der längeren Dauer des Verdampfens. Wurde dasselbe destillirte Wasser durch Destillation auf ein kleines Volumen eingedampft, so war in dem Rest keine Spur Schwefelsäure nachweisbar. — Die Beobachtungen sind besonders bei Ausführung von Wasseranalysen zu beachten.

Volumetrische Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung von gebundener Schwefelsäure empfiehlt Launcelot W. Andrews***). Man fügt nach Autor zur Lösung des Sulfates einen Ueberschuss einer Lösung von Baryumchromat in

*) Pharm. Ztg. 1890. 35. 653.
**) Journ. f. prakt. Chem. 1890, 42, 270.
***) Amer. chem. Journ. by Analyst. 1890, 168, 74.

Salzsäure, neutralisirt dann mit Ammoniak oder Calciumcarbonat und filtrirt, das Filtrat wird angesäuert, mit Salzsäure und Kaliumjodid versetzt und schliesslich das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (1 cc = 12,654 mg Jod = 2,662 mg SO_3) bestimmt. Das anzuwendende Baryumchromat darf Baryumsulfat enthalten, muss aber frei von Baryumcarbonat, Nitrat und Chlorid sein. — Die Lösung von Baryumchromat bereitet man durch Digestion von Baryumchromat mit Salzsäure, welche 36 g Säure im Liter enthält. Diese Lösung enthält je nach der Temperatur, bei welcher sie hergestellt ist, 2 bis 4 % Baryumchromat. Die Ausführung der Methode ist folgende: Das zu analysirende Sulfat wird, wenn nöthig, verdünnt und zwar so, dass die möglichst neutrale Lösung nicht mehr als ca. 2 % SO_3 enthält, dann wird zum Kochen erhitzt, ein Ueberschuss der Baryumchromatlösung zugesetzt, noch etwas erhitzt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, heiss abfiltrirt vom abgeschiedenen Baryumsulfat, endlich der Niederschlag ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. — Zum erkalteten Filtrat setzt man jodatfreies Jodkalium, sowie 5 bis 7 cc rauchende Salzsäure auf je 100 cc Flüssigkeit, dann wird das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt. Bei Gegenwart von Eisen-, Nickel- oder Zinksalzen muss zum Neutralisiren statt Calciumcarbonat Ammoniak genommen werden.

Die *Rothfärbung der Schwefelsäure* beruht nach R. Nörrenberg*) auf einem geringen Gehalt an salpetriger Säure und Aufbewahrung solcher Säure in eisernen Gefässen (Auflösung von NO in Eisenvitriollösung). Nitrosefreie Schwefelsäure wird in eisernen Behältern selbst bei sehr langem Stehenlassen niemals roth, da sich kein NO, welches die Rothfärbung bedingt, bilden kann. Das einzige Mittel zur Verhütung des Rothwerdens der Schwefelsäure beim Stehenlassen in eisernen Behältern ist somit vollständige Denitrirung der Säure. Dieselbe kann bei der Concentration auf 60° B. sehr gut durch Ammoniumsulfat bewirkt werden, und ist der Kostenaufwand nur gering, da ein Theil der Nitrose schon beim Erwärmen der Säure von selbst entweicht und nur der Rest durch Ammoniumsulfat zersetzt zu werden braucht.

Resorcin, ein Reagens zum Nachweis von salpetriger Säure in Schwefelsäure von John Henry Wilson**). Die schon lange bekannte Reaction zwischen Resorcin und salpetriger Säure empfiehlt Autor als sehr empfindlich und vorzüglich verwerthbar, besonders da, wo es sich um den Nachweis der salpetrigen Säure in reiner Schwefelsäure handelt.

Durch Vergleichung der Farbennuance, welche eine Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalte mit Resorcin im Beisein von Schwefelsäure giebt, mit dem Farbentone des Prüfungsobjectes

*) Chem. Industr. 1890, 13, 363.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, IV, 1020.

kann sogar eine annähernde quantitative Bestimmung mit Hülfe des Resorcins vorgenommen werden. Man verfährt hierbei, wie folgt:

Die zu prüfende Schwefelsäure wird mit 4 Theilen Wasser verdünnt und der erkalteten Mischung eine stecknadelkopfgrosse Menge Resorcin zugemischt.

Gleichzeitig fügt man zu verdünnter (1 + 4), reiner, salpetrigsäurefreier Schwefelsäure eine Spur Resorcin, lässt unter Umrühren tropfenweise eine Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalte zufliessen, bis der Farbenton der gleiche ist wie beim Probe-Object.

Durch Berechnung findet man leicht den Gehalt an salpetriger Säure (1 mg KNO_2 = 0,049 mg HNO_2). Hat z. B. die geprüfte Säure ein spec. Gewicht von 1,734 bei 15° C. und wurde mit Resorcin ein Farbenton erzielt, welcher dem bei Anwendung von 1 mg KNO_2 (= 0,049 HNO_2) beobachteten gleich war, so stellt sich die Berechnung wie folgt:

$$0{,}049 \times 100 : 1734 = 0{,}0028\ \%\ HNO_2$$

(1 cc der Säure wiegt 1734 mg).

Autor schlägt vor, auch das Aethylnitrit mittels des Resorcins quantitativ zu bestimmen, da ein Nitrometer nicht immer zur Hand wäre.

Eine für technische Zwecke ausreichende Methode *zur Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure*, welche sich auf die bekannte Eigenschaft der rauchenden Schwefelsäure stützt, an der Luft so lange zu rauchen, bis alles SO_3 in H_2SO_4 verwandelt ist, ist nach B. Schlik*) folgende: Man wiegt 100 g der Säure in einem langhalsigen, 200 cc fassenden Kolben und lässt destillirtes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ cc getheilten Bürette tropfenweise hinzufliessen. Zu Anfang zischt der hineinfallende Tropfen sehr stark und bildet Nebel, man sorgt deshalb für gute Kühlung des Kolbens. Nach und nach wird die Reaction ruhiger, gegen Ende derselben muss man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbirt ist. Bildet sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch und löst sich ein in die Mitte gefallener Tropfen ruhig auf, so ist die Operation beendigt. Die Berechnung ist sehr einfach: 9 cc H_2O sättigen 40 g SO_3, 100 cc H_2O entsprechen also 444 g SO_3.

Stickstoff.

Eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen von Ed. Donath**). In Anlehnung an die allbekannte Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung construirt E. Donath eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Körpern.

---

*) Chem. Zeitg. 1889, 13, 1670.

**) Chem. Zeitg. 1890, 14, 157.

Jede organische stickstoffhaltige Substanz erleidet beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr oder minder eingreifende Zersetzung. Infolgedessen werden die Gleichgewichtslagen aller Atome gestört und dieselben werden disponirter, neue Verbindungen einzugehen. Ist gleichzeitig, wie bei Kjeldahl's Verfahren, ein energisches Oxydationsmittel zugegen, so werden Kohlenstoff und ein Theil des Wasserstoffs verbrannt, während die gewissermaassen im status nascendi befindlichen Stickstoffatome mit der entsprechenden Anzahl Wasserstoffatome zu demjenigen Systeme sich vereinigen, bei dessen Verbindung mit dem zersetzenden stabileren Körper, der Schwefelsäure, die grösste Wärmetönung erfolgen wird, d. h. zu Ammoniak.

Erfolgt nun aber die Zersetzung eines stickstoffhaltigen organischen Körpers bei Gegenwart eines energischen Oxydationsmittels durch eine starke Basis, so wird umgekehrt der Stickstoff nicht in eine Verbindung mit Wasserstoff, sondern in eine mit Sauerstoff übergehen und zwar in salpetrige Säure, deren Neutralisationswärme etwas grösser ist als die der Salpetersäure. — Von dieser theoretischen Folgerung aus baut Donath folgende Methode auf: Die organische Substanz wird in Mengen von 0,03 bis 0,05 in kleine Kölbchen gebracht, 0,5 bis 1 g gepulvertes Kaliumpermanganat und etwa 15 bis 20 cc bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigter Kalilauge zugefügt und zum Kochen erhitzt, wobei nachträglich eventuell noch so viel Permanganat zugefügt wird, bis auch beim Kochen die Flüssigkeit violett oder blaugrün gefärbt bleibt. Dann lässt man etwas abkühlen, verdünnt mässig mit Wasser, reducirt durch Hinzufügung einiger Tropfen reinen Alkohols den Ueberschuss des Permanganats und filtrirt. Das Filtrat wird dann durch Versetzen mit etwas frisch bereiteter Jodkaliumlösung und Ansäuern mit Salzsäure mittels Schwefelkohlenstoff oder in bekannter Weise mit Jodzinkstärkelösung auf salpetrige Säure geprüft.

Eine grosse Anzahl organischer stickstoffhaltiger Substanzen, welche Donath in beschriebener Weise auf Stickstoff prüfte, gaben alle die Reaction auf salpetrige Säure, so dass die Methode als eine allgemeine erscheint.

Zur Bestimmung des Nitratstickstoffs mittels Aluminium machte A. Stutzer*) Mittheilungen.

Zur Nachweisung von kleinen Mengen von salpetriger Säure von G. Lunge**). Nach dem Vorgange von Ilosvay (Bull. chim. (3) 2, 317) löst Verfasser 0,5 g Sulfanilsäure in 150 cc verdünnter Essigsäure und kocht andererseits 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 cc Wasser, giesst die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetzt sie mit 150 g verdünnter Essigsäure; beide Lösungen werden alsdann, im Gegensatz zu Ilosvay, gemischt und vor Luft geschützt (um einer möglichen Verunreini-

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 695.
**) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 666.

gung mit salpetriger Säure vorzubeugen) aufbewahrt. Das so modificirte Griess'sche Reagens färbt sich bei einem Gehalt an salpetriger Säure von 1 : 1000 Millionen schon nach einer Minute roth; bei verhältnissmässig grossen Mengen von Salpetrigsäure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine concentrirtere Naphtylaminlösung anwendet. Die von Lunge vorgeschlagene Mischung beider Reagentien bietet den Vorzug, dass eine Verunreinigung des Reagens mit salpetriger Säure aus der Luft sich durch Röthung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt; das farblose Filtrat reagiert ebenso deutlich und intensiv wie die ursprüngliche Lösung.

Der Grund, dass die gemischte Lösung ebenso gut wie die von Griess und Ilosvay gegebene Vorschrift wirkt, scheint darin zu liegen, dass sich die Sulfanilsäure viel leichter als das Naphtylamin diazotirt und die salpetrige Säure also auch in der Mischung nur die Sulfanilsäure angreift, worauf das Sulfodiazobenzol mit dem Naphtylamin den rothen Azofarbstoff bildet.

L. Dobbin *) hatte behauptet, dass beim Mischen von Alkalihydratlösung mit chlorammonhaltiger Kaliumquecksilberjodidlösung keine bleibende Gelbfärbung entsteht, bis eine dem Chlorammon äquivalente Menge Alkalihydrat zugegen ist.

Nach Kissling soll dies nur zutreffend sein bei Gegenwart von wenig Alkalicarbonat neben viel Alkalihydrat, während bei Gegenwart von wenig Alkalihydrat neben viel Alkalicarbonat die Reaction schon eintritt, ehe die dem vorhandenen Chlorammon äquivalente Menge Alkalihydrat zugesetzt worden ist. D. hat 2—10 Gew.-Th. Soda auf 1 Th. Aetznatron angewandt, ohne irgend welchen Einfluss auf die Reaction bemerken zu können.

Ammoniumjodid. Nach J. B. Bayet **) lässt sich die Bildung einer braunen von freigewordenem Jod herrührenden Farbe leicht vermeiden, wenn man das Salz in einer Trockenflasche über starker Ammoniakflüssigkeit oder einem Gemische aus gebranntem Kalk, Chlorammonium und etwas Wasser oder auch über Ammoniumcarbonat aufbewahrt. Das von diesen Substanzen entwickelte freie Ammoniak bindet das Jod und nach drei bis vier Tagen ist die Bräunung verschwunden und das Präparat weiss geworden. Nach jeder Dispensation bringt man das Salz wieder in den Apparat zurück.

Phosphor.

Ueber *eine neue Modification des Phosphors* berichtet H. M. Vernon ***). Die neue Modification bildet sich, wenn der Phosphor bis unterhalb seines Erstarrungspunktes abgekühlt und

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 417.
**) Bull. Soc. Roy. de Pharm. 1890, 41.
***) Chem. Zeitg. 1891, 15, 183.

erst dann fest wird. Sie hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Dagegen entsteht die gewöhnliche Modification des Phosphors mit bestimmtem Schmelzpunkte, wenn das Festwerden des Phosphors bei seinem Erstarrungspunkte erfolgt. Während der gewöhnliche Phosphor oktaëdrisch krystallisirt, bildet die neue Varietät rhombische Prismen.

	Oktaëdrisch	Rhombisch
Schmelzpunkt	43,3°	nicht fest
Relative Dichte bei 13°	1,8177	1,8272
Erstarrungspunkt . . .	43,8°	43,8

W. Hampe*) berichtet über einen beträchtlichen, 0,53 % betragenden *Arsengehalt eines Stangenphosphors.*

Arsen.

Als ein sehr handliches Reagens zum *Nachweis von Arsen* empfiehlt G. Loof**) die unterphosphorige Säure in der Form ihres Kalk- oder Natronsalzes. Den Vorzug verdient das Kalksalz, weil es nicht hygroskopisch, während das Natronsalz sich in den Fällen als zweckmässig erweist, wo Schwefelsäure im Spiele ist. Nur aus stark salzsaurer Lösung gelingt es, das Arsen durch Erhitzen mit genanntem Reagens abzuscheiden. Sind nur geringe Mengen von Arsen vorhanden, so stellt man das Reagensglas am besten einige Stunden in nahezu siedendes Wasser. 10 cc Acid. hydrochl. pur., crud. oder dilut., mit 1—2 dcg Calcar. hypophosphorosa versetzt und 1—2 Stunden in nahezu siedendem Wasser erhitzt, lassen noch $^1/_{100}$ mg arsenige Säure erkennen. 5 cc Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Glycerin mit 10 cc conc. Salzsäure und 0,2 unterphosphorigsaurem Salz behandelt, gestatten unter obigen Bedingungen noch den Nachweis von $^1/_{50}$ mg arseniger Säure. Um Calc. phosphorica, Natr. phosphor., Tartar. stibiatus zu prüfen, löst man je $^1/_2$ g in 10 cc Salzsäure und verfährt wie oben. Bismuth. subnitricum muss vorher durch schwaches Glühen von Salpetersäure befreit werden, doch kann man auch das Glühen umgehen, wenn man gleiche Theile Bismuth- und unterphosphorigsaures Salz in Salzsäure auflöst. Die geringsten Spuren Arsen lassen sich bei Liq. Ferri sesquichlorati erkennen, wenn man 5 cc desselben mit 10 cc Salzsäure vermischt, mit Bettendorf's Reagens entfärbt und alsdann mit einigen Decigramm unterphosphorigsaurem Salz versetzt. Stib. sulfur. aurant. wird mit Hülfe von etwas chlorsaurem Kali um in Salzsäure gelöst, durch Glaswolle filtrirt und mit unterphosphorigsaurem Salz erhitzt.

Ueber die Bettendorf'sche Arsenreaction in der von dem deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Form schreibt Brenstein***). Eine etwaige Bräunung wird durch die gelbliche

*) Chem. Zeitg. 1890. 14, 1777.
**) Apoth. Zeit. 1890, V, 263; Pharm. Centralh. 1890, 31, 699.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 759.

Färbung der Zinnchlorürlösung sehr leicht verdeckt in Fällen, wo es sich um ganz geringe Mengen von Arsen handelt, andererseits scheint in Folge der in der Zinnchlorürlösung vorhandenen höchst concentrirten Salzsäure auch bei vielen arsenfreien Präparaten eine ganz geringe Dunkelfärbung zu resultiren. B. bekam jedes Mal auch bei völlig arsenfreien Präparaten, mit dem 3fachen Volum Zinnchlorürlösung versetzt, namentlich bei auffallendem Lichte betrachtet, sofort schwache schmutzig bräunlich gelbliche Färbung, die zu Täuschungen Veranlassung gab, z. B. bei Acid. acet. dil., Acid. phosphor., Glycerinum, Calc. phosphor. (? Beckurts.)

Diese Erfahrungen bestätigt Clessler*), der auch, was den Thatsachen durchaus nicht entspricht, in reinen mit 1/2 Tropfen Liq. Kalii arsenicos. versetzten Säuren bei der obigen Prüfung keine sicher wahrnehmbare Farbenänderung beobachtet haben will.

B. Kühn und O. Saeger**) machen Mittheilungen über das *Verhalten des Arsenwasserstoffs zu Aetzkali.* Entgegen der bisherigen Annahme haben Kühn und Saeger gefunden, dass auch Arsenwasserstoff durch Aetzkali zersetzt wird, wenn auch nicht so schnell und vollständig wie Antimonwasserstoff. Es ist deshalb die Einschaltung eines Kalirohres — zur Zurückhaltung von H_3Sb — bei dem Marsh'schen Verfahren nicht statthaft, zumal nicht, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung oder um forensische Zwecke handelt. Bei einem quantitativen Versuche ergab sich, dass von 0,0573 g Arsen nur 0,0316 g wiedererhalten und also 0,0257 g von der Kalischicht zurückgehalten wurden.

B. Kühn und O. Saeger***) berichten auch über die *quantitative Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren.* Die Anordnung des Apparates und die Ausführung des Versuches ist folgende: Ein Erlenmeyer'scher Kolben von ca. 400 cc Inhalt wird mit 150 g reinen Tropfzinkes beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, 50 cm hohes Trichterrohr ragt, während durch die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasentwickelungsrohr geht. Mit letzterem steht eine 50 cc einer 5%igen Bleiacetatlösung enthaltende Waschflasche zur Absorption etwa auftretenden Schwefelwasserstoffes in Verbindung, an welche sich eine grosse, mit mindestens 100 g Chlorcalcium beschickte Trockenröhre anschliesst. Mit der Trockenröhre verbunden ist das „Glührohr“, welches einen inneren Durchmesser von 10 bis 12 mm hat und in einem 80 cm langen, mit 24 Bunsenbrennern ausgestatteten Verbrennungsofen liegt. Das Glührohr ragt an der mit der Chlorcalciumröhre verbundenen Seite um etwa 25 cm, an der anderen um etwa 60 cm aus dem Ofen heraus, und zwar mit auf etwa

*) Südd. Apoth.-Zeitg. 1890, No. 50.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1802.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1798.

5 mm lichter Weite verengtem Durchmesser. Mit dem Ende des Glührohrs ist eine Flasche mit 3 %iger Silbernitratlösung verbunden, welche das den Apparat verlassende Gas zu passiren hat, bevor es entweicht. Ueber dem Trichterrohre befinden sich die Ausflusspitzen zweier Büretten, von denen die eine reine verdünnte (1 + 3) Schwefelsäure, die andere die Untersuchungsflüssigkeit enthält.

Durch Zusatz von 30 cc verdünnter Schwefelsäure wird die Wasserstoffentwickelung eingeleitet und nach Verdrängung der Luft das Glührohr in der ganzen Länge des Ofens zur gelinden Rothgluth erhitzt. Scheidet sich nach ½stündigem Glühen kein Arsenspiegel in dem verjüngten, hinter dem Ofen befindlichen Ende des Glührohrs aus, so sind die Materialien (Zink und Schwefelsäure) als arsenfrei zu betrachten.

Man erhitzt jetzt noch den hinteren, aus dem Ofen herausragenden Theil des Rohres an drei Stellen in gleichem Abstand von 15 cm durch je einen Bunsenbrenner zum Glühen und lässt aus der anderen Bürette tropfenweise (etwa 0,5 cc in der Minute) die arsenhaltige Flüssigkeit in den Kolben fliessen und sorgt für eine regelmässige lebhafte Wasserstoffentwickelung, indem man etwa ¾ cc der verdünnten Schwefelsäure pro Minute tropfenweise zufliessen lässt. Schon nach einigen Minuten zeigt sich im verengten Theile des Rohres hinter dem Ofen ein Arsenspiegel und zuweilen auch noch hinter dem ersten und zweiten Bunsenbrenner. Ist alle Arsenlösung zugeflossen, so setzt man das Glühen noch zwei Stunden fort. Ist sämmtliches Arsen abgeschieden, so werden, nachdem das Glührohr in dem Wasserstoffstrome erkaltet ist, in einem den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmenden Wasserstoffstrom die etwa gebildeten kleineren Arsenspiegel mit dem grossen vereinigt; letzterer wird dann herausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Nachdem der Arsenspiegel in starker Salpetersäure gelöst ist, wird durch Zurückwägen des leeren Röhrchens der Arsengehalt gefunden. Oder man giebt, z. B. für forensische Zwecke, das gewogene Röhrchen in ein etwa 50 cm langes, in eine feine Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr, treibt den Spiegel durch Erhitzen mit einem starken Brenner im Wasserstoffstrom in die Spitze und wägt das leere Röhrchen zurück.

Beiträge zur Kenntniss des Arsen- und Antimonwasserstoffgases von Otto Brunn*). Einwirkung von H_3As auf H_2S: Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, aus einer Arsenzinklegirung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt, wurden in einen mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllten Kolben geleitet. Erst nach halbtägigem Stehen begann eine sich allmälig steigernde Abscheidung von Schwefelarsen, die nach einigen Tagen vollendet war. Die Vereinigung der beiden Gase kommt nicht direct zu Stande, sondern wird durch den vom Wasser all-

*) Ber. d. d chem. Ges. 1889, 22, 3202.

mälig absorbirten Sauerstoff bewirkt. Dies wurde dadurch bewiesen, dass gleiche, luftfreie und trockene Mengen der beiden Gase, über Quecksilber aufgefangen, weder im Dunklen, noch im zerstreuten, noch im directen Sonnenlicht die Bildung von As_2S_3 zeigten. Lässt man jedoch Luft zutreten, so macht sich fast momentan die Ausscheidung von Schwefelarsen bemerkbar, indem der Arsenwasserstoff zunächst oxydirt und dann in As_2S_3 übergeführt wird.

Brunn studirte auch das Verhalten der beiden Gase gegen einander bei höheren Temperaturen. Es stellte sich heraus, dass bei 230 ° die Bildung von Schwefelarsen erfolgte. Wie weitere Versuche feststellten, erfolgte bei 230 ° die Dissociation des Arsenwasserstoffs; die Bildung ist also dann ein secundärer Process.

Einwirkung von H_3Sb auf H_2S: Das Gemenge von H_3Sb und H_2S, bei welchem als Sperrflüssigkeit Petroleum diente, verhielt sich durchaus anders. Schon im Dunkeln, schneller im Licht erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Schwefelantimon.

Verfasser bestimmte nun auch die Dissociationstemperatur des Antimonwasserstoffes. Dieselbe liegt bei etwas über 150 °; während Nonan vom Siedepunkt 149 °, als Heizflüssigkeit verwendet, noch keine Antimonausscheidung bewirkt, gab Monobrombenzol (154 °) deutliche und Teercumol (160 °) starke Ausscheidung.

Eine *Methode zur Erkennung von Spuren von Antimonwasserstoff neben Arsenwasserstoff* gründet Otto Brunn*) auf die von ihm festgestellte Thatsache, dass die Dissociation des Arsenwasserstoffs bei 230 °, die des Antimonwasserstoffes bei 150 ° beginnt. Zu dem Zwecke wird das Gasgemenge durch ein spiralförmig gewundenes Rohr geleitet, welches in einem Kolben mit einer bei 208 bis 210 ° siedenden Flüssigkeit (entsprechend siedender Fraction von Petroleum) erhitzt wird. Bei einem derartigen Versuche wurde nach Verdrängung der Luft ein Gemenge von Arsen-, Antimonwasserstoff und Wasserstoff durch das erhitzte Rohr geleitet, welches sich bald auf der Innenseite mit einem dichten Metallspiegel überzog. Nach dem Erkalten wurde die äusserlich gereinigte Röhre zu Pulver gestossen und mit reinem Zink und Schwefelsäure in einen Kolben gebracht. Das entwickelte Gas wurde in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, wo bekanntlich Antimonwasserstoff als Antimonsilber gefällt wird, während Arsenwasserstoff als arsenige Säure in Lösung geht. Das Filtrat wurde mit Salzsäure vom Silber befreit, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand im Marsh'schen Apparate auf Arsen geprüft. Trotz stundenlangen Erhitzens wurde keine Spur eines Arsenspiegels erhalten, es war also dem durch die Hitze ausgeschiedenen Antimon kein Arsen beigemengt. Es lässt sich

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 3207.

demnach auf diese Weise eine Spur von Antimonwasserstoff neben Arsenwasserstoff nachweisen.

G. Dragendorff*) berichtet über Baumwollen- und Papierwaaren mit starkem Arsengehalt.

Zur Prüfung des Liquor Kalii arsenicosi. W. Freitag**) weist nach, dass die bei der Titration durch die Bildung von Jodstärke durch einen geringen Ueberschuss von Jodlösung entstehende Blaufärbung sehr bald verschwindet und nicht, wie es die Pharmakopöe fordert, eine bleibende ist. Die Vermuthung, dass die im Spiritus Melissae cps. enthaltenen ätherischen Oele Jod addiren resp. substituiren, worauf die rasche Zersetzung der Jodstärke dann zurückzuführen wäre, wurde experimentell geprüft und erwies sich als begründet. Es ist deshalb nöthig, bei Titration von Liq. Kalii arsenicosi gleich nach Eintritt einer beim Umrühren sofort nicht wieder verschwindenden Bläuung abzulesen.

Antimon.

Ueber *Antimonwasserstoff* s. unter Arsen.

Wismuth.

Atomgewicht des Wismuths. R. Schneider***) hat bekanntlich zuerst das später auch von Marignac bestätigte Atomgewicht 208 für Wismuth festgestellt, während Dumas 210 angegeben hatte. — Neuerdings hat Classen die Atomgewichtsbestimmung des Wismuths von neuem aufgenommen und ist zu 208,90 gelangt. In einer ausführlichen kritischen Besprechung der Classen'schen Arbeit sowie unter eingehender Widerlegung der von Classen gegen die Bestimmungen Schneider's und Marignac's erhobenen Einwände kann Schneider nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass die Zahl 208,90 der Wahrheit näher liegt, als die von ihm gefundene 208,07 (rund 208), welche er aufrecht erhält.

Ch. Astre†) berichtet, dass die in der Pharmacie unter der Bezeichnung *Wismuthoxyjodür, -subjodür und basische Jodüre* angewandten Verbindungen *Mischungen von Oxyjodür mit Wismuthoxyd und -subnitrat* vorzustellen scheinen. Die Zusammensetzung des Präparates wechselt natürlich mit der Art der Darstellung. A. hat die nach den verschiedenen Pharmakopöen und Autoren resultirenden Producte analysirt und gefunden, dass nur die Zersetzung des Wismuthjodids mit Wasser ein Product von constanter Zusammensetzung liefert, während alle anderen Methoden — (Jaillet, das englische Verfahren, Merck, Fischer, Mago, Kaspar etc.) unreine Präparate und solche von wechselnder Zu-

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 3, 208.

**) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 493.

***) Journ. f. prakt. Chem. 1890, 42, 553.

†) Journ. de Pharmacie et de Chimie 1890, 22, 195.

sammensetzung ergaben. Das wirkliche Oxyjodür hat die Zusammensetzung BiOJ, und da alle therapeutischen Versuche mit den nach verschiedenen Vorschriften gewonnenen Präparaten angestellt worden sind, so sind neue derartige Untersuchungen erforderlich.

Kohlenstoff.

Diamant und Kohlenstoff. V. Meyer *) berichtet über Versuche, die er in Gemeinschaft mit A. Krause bezüglich des experimentellen Nachweises der Identität des Diamants mit Kohlenstoff anstellte, wobei es galt, die durch Verbrennen des Diamants im Sauerstoffstrome entstehende Kohlensäure in einen Körper von bekannten Eigenschaften überzuführen. 0,25 g Diamant wurden im Sauerstoffstrome verbrannt, die entstandene Kohlensäure wurde in eine gewogene Menge Ammoniaklösung geleitet und dadurch eine Lösung von Ammoniumcarbonat erhalten. Nun wurde die der Gewichtszunahme entsprechende Menge Natriumhydroxyd hinzugegeben, wodurch das Ammoniumcarbonat in Natriumcarbonat umgesetzt wurde. Letzteres wurde zur Krystallisation gebracht, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten und durch Schmelzpunkt, Analyse und Krystallform identificirt.

Nach einer Originalmittheilung von -n **) ist die *Darstellung von reiner Thierkohle* nicht so einfach, als sie erscheint. Durch die Einwirkung der Salzsäure beim Reinigen von Ebur ustum entsteht neben Chlorcalcium saures Calciumphosphat, und dieses hängt der Kohle so innig an, dass zu dem Auswaschen desselben ein Aufwand von destillirtem Wasser und Geduld gehört, welcher mit dem Preise des Präparats in den Preislisten in gar keinem Verhältniss steht. Dabei tritt folgende eigenthümliche Erscheinung auf: Wenn man, um destillirtes Wasser zu ersparen, anfangs mit — chlorhaltigem — Brunnenwasser auswäscht, so tritt ziemlich bald der Zeitpunkt ein, in welchem das Filtrat keine Phosphorsäure mehr enthält; giesst man nunmehr destillirtes Wasser auf, so findet man, sobald letzteres abläuft, wieder Phosphorsäure im Filtrat, und diese trotzt dem Auswaschen beispielsweise in der Weise, dass man auf 1 kg Ebur ustum etwa 100 kg destillirtes Wasser verbrauchen kann, ohne dass die Silberreaction im Waschwasser sichtlich schwächer wird. Es liegt sonach der Gedanke nahe, dass durch Berührung mit Kohle die Löslichkeit des sauren Kalkphosphats in ungemein hohem Grade beeinträchtigt wird.

Ueber eine Pflanzenblutkohle, welche dazu berufen sein dürfte, die thierische Blut- und Knochenkohle vollkommen zu verdrängen, berichtet W. Müller ***). Die von Degener entdeckte Kohle mit

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 833.
**) Apoth.-Zeit. 1890, 5, 613.
***) Apoth.-Zeit. 1890, V, 714.

ausserordentlich absorbirenden Eigenschaften, wird durch vorsichtige Calcination alkalischer Laugen, wie sie beim Behandeln von Holz und ähnlichen Stoffen in der Wärme unter hohem Druck mit stark alkalischen Flüssigkeiten entstehen, gewonnen. Der billigere Preis dieser Pflanzenblutkohle, welche vollkommen gleichwerthig mit der besten animalischen Blutkohle ist, ermöglicht jetzt ihre Anwendung für umfangreichere Arbeiten im Laboratorium. Eine längere Zeit verwendete Kohle ist durch Behandeln mit reiner Salzsäure, Glühen und nachheriges tüchtiges Auswaschen zu regeneriren. Für den Gebrauch der Kohle ist zu berücksichtigen, dass die zu klärende Flüssigkeit nicht stark alkalisch sein darf (100 g Flüssigkeit dürfen nicht mehr als 0,04 Kalk enthalten), saure Reaction der zu klärenden Flüssigkeit schadet nichts. Es wurden vom Verf. zahlreiche Versuche angestellt, welche die überraschendsten Resultate lieferten. Wasser mit moderigem Geruch verlor diesen bei Behandlung mit Kohle, trüber Wein wurde geklärt, ohne sein Bouquet zu verlieren. Durch Zusatz von 1—1,5 pro Mille Pflanzenblutkohle zu Tinct. Rhei vinos. wurde ein schnelles und vollkommen klares Filtriren bewerkstelligt, während heisse Sirupe durch die Kohle sofort geklärt wurden. Rohes Olivenöl gab beim Behandeln mit Kohle ein schönes, gelbes, nicht unangenehm riechendes Präparat, ebenso konnte minderwerthiges Vaselin nach vorheriger Reinigung mit Schwefelsäure durch Pflanzenblutkohle schön gelb erhalten werden. Tannin, dessen Reinigung mit animalischer Kohle in Folge des Eisengehalts grosse Schwierigkeit bereitet, konnte leicht rein erhalten werden; Bitterstoffe wurden aus Pflanzenauszügen durch die Pflanzenblutkohle vollkommen niedergeschlagen, so dass die Dekokte von Fol. Absinth., Rad. Gentian. etc. ganz geschmacklose helle Flüssigkeiten ergaben.

Zinn.

Zur Prüfung des Zinns auf Blei mit Kaliumjodid von Perron*). Autor befasste sich mit dem Studium der Frage des Bleinachweises in Zinnsorten des Handels mittels Jodkalium und machte unter anderem auch die Beobachtung, dass bei der Behandlung der zu prüfenden Zinnscheibe, welche kaum 0,25 % Blei enthielt, mit Salpetersäure, nach dem Verdampfen der letzteren zur Trockne, Zusatz einiger Tropfen Wasser und Aufstreuen von gepulvertem Kaliumjodid, eine so intensiv gelbe Farbe auftrat, dass man nach der Intensität derselben wohl auf einen Bleigehalt von 25 bis 30 %, niemals aber auf einen solchen von nur 0,25 % hätte schliessen dürfen. Autor ist der Ansicht, dass das durch die Salpetersäure in Freiheit gesetzte Jod sich mit dem Bleijodid und Kaliumjodid zu einem Doppelsalze vereinigt, auf welches die grosse Intensität der gelben Farbe zurückzuführen ist.

Die Prüfung des Zinns auf Blei mittels des Kaliumjodids

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, Sér. 5, t. XXI, No. 5.

sowie die Beurtheilung der Resultate erfordern daher grosse Vorsicht. Zur Vermeidung von allzu grossen Irrthümern kann man die übliche Methode nur insofern modificiren, als man die mit Salpetersäure behandelte Stelle des Zinnstreifens wiederholt mit Wasser befeuchtet und letzteres wiederholt verdunstet; zuletzt giebt man wieder einige Tropfen Wasser auf den Fleck und legt ein Stückchen Filtrirpapier darüber, welches man an der feucht gewordenen Stelle mit Kaliumjodid bestreut. Auf diese Weise erhält man einen lediglich von Bleijodid herrührenden gelben Fleck, welcher jedoch, auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten, meist eine intensiver gelbe Farbe besitzt, als dem Verhältnisse der vorhandenen Bleimenge entspricht. Autor hofft in Bälde eine Methode zum Bleinachweis mittheilen zu können, welcher die Fehler der Kaliumjodidmethode abgehen.

Bestimmung der freien Salzsäure in Zinnchlorürlösungen von W. Minor*). Die Fällung als Chlorsilber lässt sich in Folge des Abscheidens von Zinnverbindungen nicht verwenden. Man verfährt deshalb folgendermaassen: 10 cc der Lösung verdünnt man mit Wasser und leitet so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis alles Zinn gefällt ist. Man filtrirt in einen Literkolben, füllt bis zur Marke auf und kocht 500 cc = 5 cc der angewendeten Lösung zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs einige Male auf und titrirt die Salzsäure mit Natronlauge. Aus dem Gehalte an Zinn, den man durch Titriren mit Jodlösung ermittelt, berechnet man die gebundene Menge Salzsäure, die man von dem gefundenen Gesammtgehalte in Abzug bringt.

2. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium.

Ueber das *Vorkommen von Vanadium im Aetzkali* berichtet Edgar F. Smith**).

Nach Th. Salzer***) erscheint das spec. Gew. des *Liquor Kali caustici Ph. Germ. III.* zu niedrig gegriffen, da ein den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechendes Kali causticum meist Verunreinigung an Carbonat enthält, die das spec. Gew. über das geforderte erhöht, welch letzteres nur bei Anwendung von ganz reinem Kali caustic. stimmen wird.

Venable und Callison†) prüften mehrere Proben von *Aetzalkalien* und fanden keine derselben frei von *Borsäure*. Die Prüfung geschah nach dem Meissl'schen Verfahren zum Nachweis der Borsäure in Milch, d. h. die Alkalien wurden, in einer Platin-

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 25.
**) Chem. News. Vol. 61, No. 1572.
***) Pharm. Ztg. 1890. 35. 716.
†) Chemiker-Ztg. 1890, 14, Rep. 197.

schale, an Salzsäure gebunden, das Salz mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 100) befeuchtet, einige Tropfen Curcumatinctur zugegeben und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, wobei Spuren von Borsäure eine kirsch- oder zinnoberrothe Färbung verursachen. Weiter wurde noch die Flammenprüfung angestellt. Der Borsäuregehalt in den Aetzalkalien überschritt 0,1 %. Da Aetzalkalien, besonders Kaliumhydroxyd häufig bei quantitativen Bestimmungen von Borsäure benutzt werden, so kann ihr Borsäuregehalt zu Fehlern Veranlassung geben.

Kaliumbromid *), welches geringe Spuren Jodsalz enthält, färbt in Pulverkapseln aufbewahrt, das Papier sehr bald, es sind also Färbungen von dispensirten Bromkalipulvern wahrscheinlich auf Verunreinigung mit Jodsalz zurückzuführen.

Zur Prüfung des *Kalium jodatum auf Nitrat* mittels nascirenden Wasserstoffs bemerkt Brenstein**), dass die zur Wasserstoffentwickelung benutzte Salzsäure leicht geringste Spuren freien Chlors enthalten könne, die nach Prüfung Pharm. III. nicht mehr nachzuweisen seien; eine solche Säure bewirke aber mit Jodkali und Stärkelösung eine Bläuung, und dies Verhalten giebt falsche Folgerung auf die Reinheit des Jodkaliums. Darnach ist Jodkalium auf Nitratgehalt folgendermaassen zu prüfen:

Nachdem man in verdünnter Salzsäure durch Zink lebhafte Gasentwickelung hervorgerufen, lasse man diese 10 Minuten anhalten und füge dann die mit Stärkelösung versetzte Jodkalilösung hinzu; es darf keine Blaufärbung eintreten.

Schürholz***) empfiehlt zur *Prüfung des Kal. jod. auf Nitrat* folgende Methode: 0,1 g Jodkalium und 1,0 Kupfersulfat in 10 cc Wasser gelöst, erhitzt man zum Kochen und fügt unter bisweiligem Erhitzen so lange wässerige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis der Anfangs bräunliche Niederschlag in Weiss übergegangen. $CuSO_4 + 3KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$. Das vom Jod freie Filtrat wird in gewöhnlicher Weise auf Salpetersäure geprüft.

Die von der Pharm. Germ. II. verlangte und in der 3. Ausgabe beibehaltene *Neutralitätsprobe des Jodkaliums gegenüber dem rothen Lackmuspapier* hat Weppen und Lüders†) zur Prüfung einer Reihe von Proben veranlasst. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dass bei Anwendung eines empfindlichen rothen Lackmuspapieres alle Proben alkalisch reagirten. Auf Veranlassung der Verf. sind nun neuerdings zwar Producte hergestellt worden, die obiges Verhalten nicht zeigen, doch stellt sich der Preis dieses Präparates wesentlich höher als der der üblichen Handelswaare, so dass es bei der thatsächlichen Schwierigkeit der Reindarstellung sowie der Geringfügigkeit der Verunreinigung des

---

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 716.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 400.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 427.
†) Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 595.

Jodkaliums vernünftiger wäre, die Lackmusprobe fallen zu lassen und die in der Pharm. Germ. I. angegebene Methode mit Kalkwasser dafür anzunehmen.

Natrium.

Elektrolytische Darstellung von unterchlorigsaurem Natrium nach Andreoli*) (D. R. P. 51534). Um die Wirkung der Elektrolyse, durch welche in einer alkalisch gemachten Lösung von Chlornatrium *unterchlorigsaures Natrium* erzeugt wird, zu verstärken, wird bei dem zur Elektrolyse dienenden Apparat eine grössere Anzahl von Anoden zwischen zwei Kathoden angeordnet, so dass die der Flüssigkeit ausgesetzte Anodenfläche weit grösser ist als die der Kathoden. Ferner sind die Kathoden zur Oxydation des sich an denselben bildenden Wasserstoffs von Behältern aus Drahtgeflecht umgeben, welche mit kleinen Stückchen von *Mangansuperoxyd* gefüllt sind. Die Chlornatriumlösung wird in einer Concentration von 12° B (spec. Gew. 1,089) der Elektrolyse unterworfen. Das so gewonnene Bleichmittel wird nach Erschöpfung seiner Bleichkraft durch Elektrolyse regenerirt.

Zur Prüfung des Natr. bicarbon. auf Thiosulfat reibt Franz Musset**) 5 g Natr. bicarb., 0,1 g Calomel mit 2 Tropfen Wasser zusammen. Die geringste Menge Thiosulfat giebt sich durch Bildung von Schwefelquecksilber und dadurch bewirkte Graufärbung der Mischung zu erkennen.

Nach H. Bauer***) wird *Natriumsulfat dargestellt aus Kryolith mittels Gyps.* (D. R. P. 52636.) Kryolith wird entweder mit Gyps zusammengeschmolzen oder in Gegenwart von Wasser mit demselben erhitzt. In beiden Fällen findet eine Umsetzung zwischen Gyps und dem *Fluornatrium* des Kryoliths statt, es wird *Natriumsulfat und Fluorcalcium* gebildet, während das *Aluminiumfluorid* intact bleibt.

Die Rückstände von Fluoraluminium u. Fluorcalcium werden auf Aluminiumsulfat und Flusssäure, beziehungsweise Ammoniumfluorid verarbeitet.

Ueber den *antiseptischen Werth von Natrium-silico-fluorat.* von T. Jessopp Bokenham†).

Lithium.

Symons††) empfiehlt zum *Nachweis von Natriumsalzen in Lithiumsalzen* die geringere Löslichkeit des Chlornatriums in sehr conc. Salzsäure gegenüber dem Chlorlithium. 1 g Lithiumsalz wird in 10 cc 32 %iger Salzsäure gelöst. Sind nur 2—3 % Natriumsalz vorhanden, so scheiden sich klare Chlornatrium-Kry-

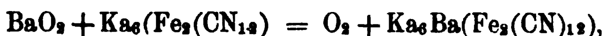
---

*) Patentblatt 11, 486.
**) Pharm. Centralh. 1890, 11, 280.
***) Patentblatt 11, 621.
†) British Med. Journal, 1890. 555.
††) Chem. and Druggist 1/2; durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 129.

stalle aus. In 5 g $LiCO_3$ können noch 0,5 % Na-Salz erkannt werden, wenn man mit 20 cc heissem Wasser schüttelt, filtrirt, das Filtrat eindampft und dann mit 2—3 cc conc. HCl behandelt.

Baryum.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Superoxyde der alkalischen Erden von Georg Kassner*). Verfasser gründet auf die schon früher von ihm gemachte Beobachtung**), dass die Superoxyde der alkalischen Erden sich mit Ferricyankalium in der Weise umsetzen, dass das Ferrosalz im Sinne folgender Gleichung gebildet wird:



$$BaO_2 + Ka_6(Fe_2(CN_{12}) = O_2 + Ka_6Ba(Fe_2(CN)_{12}),$$

eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Superoxyde, wobei die Menge Ferricyankalium bestimmt wird, die bei dem Process in Ferrosalz umgewandelt ist. Zur Ausführung des Versuches versetzt man eine gewogene Menge des Superoxyds, das mit Wasser gleichmässig verrieben ist, mit etwa der 5fachen Menge reinen Ferricyankaliums, säuert das Reactionsgemisch, wenn O-Entwicklung beendet ist, nach dem starken Verdünnen mit Wasser mit H_2SO_4 an und titrirt mit $KaMnO_4$. Da auf 5 Mol. BaO_2 immer 5 Mol. Ferrisalz in Ferrosalz umgewandelt werden, so gestattet die Menge des ermittelten Ferrosalzes einen directen Schluss auf die Menge des vorhandenen Superoxydes. Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr befriedigende Werthe.

Zur *Titration von Baryumsalzen mittels chromsauren Kaliums* benutzt P. Soltsien***) *Hämatoxylin* oder auch Blauholzextractlösung als Indicator.

Man bereitet eine volum. Lösung vom reinsten Chlorbaryum und stellt hiernach eine Lösung von chromsaurem Kalium ein. Bei der Titration fügt man chromsaures Kalium zum Chlorbaryum, bis eine Probe mit Hämatoxylin die Färbung der Chromtinte liefert.

So eingestellte Lösungen kann man zur Titration von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen benutzen, indem man *Baryumlösung* im Ueberschuss zufügt und mit *Kaliumchromatlösung* zurücktitrirt.

Ein von einer renommirten Präparatenfabrik bezogenes „*chemisch reines Chlorbaryum*“ reducirte nach L. Blum†) stark Chamäleonlösung. Wahrscheinlich wurde zur Darstellung dieses Präparates ein bei der Wasserstoffsuperoxyddarstellung als Nebenproduct gewonnenes Chlorbaryum genommen, so dass entweder noch geringe Mengen Baryumsuperoxyd darin vorhanden waren,

---

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 432.
**) Chem. Ztg. 1889, No. 79, 81, 85.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 372.
†) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1890, 29. 139.

oder auch, dass die Baryumchloridkrystalle Theilchen von H_2O_2 eingeschlossen hielten. Es muss unter diesen Umständen auf die Indifferenz des Chlorbaryums gegen Permanganat geprüft werden.

R. Wegscheider*) theilt mit, dass er in einem käuflichen, einer bekannten deutschen Fabrik entstammenden *Baryumcarbonat* Spuren von Zink gefunden hat, eine Verunreinigung, welche nicht vermuthet werden sollte. Fresenius bemerkt dazu, dass in seinem Laboratorium jüngst im käuflichen Baryumcarbonat ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Mangan gefunden worden ist.

Calcium.

L. Vanino**) empfiehlt für *Werthbestimmung des Chlorkalks* in Fällen, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, den für rasche Bestimmung der Kohlensäure schon längere Zeit im Gebrauch befindlichen Apparat. Mittels *Wasserstoffsuperoxyd* wird aus dem Chlorkalk *Sauerstoff* entwickelt und aus der Wassermenge, welche der entweichende Sauerstoff aus dem Apparat in ein graduirtes Rohr treibt, berechnet man den Gehalt des Chlorkalks nach der Formel:



$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2.$$

Die Berechnung geschieht auf Grundlage der von V. schon früher veröffentlichten Tabelle***).

Werthbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege von G. Lunge†). Verfasser zeigt, wie man unter Anwendung des von ihm construirten Nitrometers mit Anhängefläschchen mittels Wasserstoffsuperoxyd die Werthbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins, Bleisuperoxyds, Ferricyankaliums u. s. w. auf gasvolumetrischem Wege innerhalb weniger Minuten exact und genau ausführen kann. Es ist nur nothwendig, dass das Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss angewandt wird, worüber ein innerhalb einer Minute zu erledigender Versuch Auskunft giebt.

Bezüglich der Ausführung der einzelnen Bestimmungen, welche Lunge durch Controllversuche als sehr genaue ermittelte, sei auf das Original verwiesen.

Zur *Prüfung von Calcium carbon. praec. auf Chloride* empfiehlt H. Warnecke††), salpetersaure Lösung statt essigsaurer anzuwenden, oder der essigsauren etwas Salpetersäure zuzusetzen, da sonst leicht Niederschlag von krystallinischem Silbernitrat entsteht, im Fall man die Silberlösung zur Prüfung zuerst ins Reagensglas fügt.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1890, 29, 20.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 509.
***) Chemisches Centralblatt 1890, I, 542.
†) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 6.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.

Blei.

Robert Otto und D. Drewes*) berichten über ein *Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei,* dessen Zusammensetzung der Formel $PbCl_2, 2MgCl_2 + 13H_2O$ entspricht.

Die *Oxyde des Bleies* von Georg Kassner**). Unter Berücksichtigung der Arbeiten Geuther's***) und anderer Forscher sowie auf Grund eigener Beobachtungen gelangt der Verfasser zu der Ansicht, dass die Mennige in ihrer mannigfachen Zusammensetzung als das Bleisalz einer Ortho- oder Metableisäure aufzufassen ist:



$$PbO_2 + H_2O = H_2PbO_3$$



$$Pb_2O_3 = PbPbO_3$$



$$Pb_3O_4 = Pb_2PbO_4,$$

und dass die Eigenschaft des Bleioxyds, bei Gegenwart von Alkalien oder Carbonaten in der Hitze leicht Sauerstoff aufzunehmen, darauf beruht, dass das in Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirte Bleioxyd in der Hitze in PbO zerfällt, welches sehr reactionsfähig ist.

Ueber *drei neue Bleiverbindungen* berichtet Georg Kassner†). Verfasser hat drei wasserstoffreiche Verbindungen des Bleis dargestellt, die ihren Sauerstoff leicht abgeben und deshalb als Oxydationsmittel geeignet sind; die Körper lassen sich auffassen als die Erdalkalisalze der hypothetischen *Bleisäure* H_4PbO_4.

Bleisaures Baryum wird erhalten durch starkes Erhitzen von 1 Aequiv. Bleioxyd und 2 Aequiv. Baryumcarbonat (Barythydrat) an der Luft, bis eine herausgenommene Probe der Mischung sich in HNO_3 ohne Aufbrausen löst und H_2S in der Lösung keinen Niederschlag von PbS mehr erzeugt. Bei Anwendung von Barythydrat geht die Bildung bei wesentlich niederer Temperatur vor sich; das Baryumplumbat ist ein Körper von schwarzer Farbe. *Bleisaures Strontium und bleisaures Calcium* werden auf dieselbe Weise erhalten, die Bildung des Calciumsalzes geht am leichtesten vor sich; das Strontiumplumbat ist ein chokoladenbrauner Körper, während das Calciumplumbat gelblichrothe Farbe besitzt.

In Wasser sind diese Verbindungen sämmtlich unlöslich, doch ertheilen sie dem Wasser eine alkalische Reaction, beim Stehen an der Luft unter Abscheidung von Erdalkalicarbonat. Von Säuren werden sie zerlegt, von Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, von den übrigen unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Zur Herstellung klarer Lösungen dieser Verbindungen eignen sich am besten Salpetersäure und heisse Essigsäure in Gegenwart reducirender Substanzen. Von Kohlensäure und den Bicarbonaten

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 495.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 171.
***) Liebig's Annalen 1883, 219, S. 56.
†) Arch. d Pharm. 1890, 228, 109.

sowie beim Kochen mit Monocarbonaten werden diese Plumbate gleichfalls unter Bildung von Bleisuperoxyd zerlegt.

Zur Bestimmung des O, der durch Reagentien in Freiheit gesetzt werden und als Oxydationsmittel benutzt werden kann, löst man unter Erwärmen etwa 1,3 g des Salzes in 0,1 g reiner Oxalsäure unter Zusatz verdünnter Salpetersäure und titrirt die überschüssige Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurück.

Das Calciumplumbat und seine Verwerthung zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genussmitteln von Wilhelm Kwasnik*). Verfasser hat das Calciumplumbat auf seine Brauchbarkeit bei der Veraschung organischer Substanzen geprüft und gefunden, dass die Veraschung von Vegetabilien und anderen Substanzen bei Weitem rascher und bei niederer Temperatur vor sich geht, wenn man unter Zusatz von bleisaurem Kalk erhitzt; derselbe wirkt in der Weise, dass die Verbindung unter Abgabe von Sauerstoff zerlegt und beim weiteren Glühen durch Sauerstoffaufnahme wieder quantitativ regenerirt wird; nach dem Weissbrennen des Gemisches von organischer Substanz und bleisaurem Kalk genügt ein kurzes Glühen, um das Plumbat vollständig zu regeneriren.

Analyse einer Minium-Sorte des Handels von Leopoldo Giacomelli**). Autor fand ein Miniumpräparat folgendermaassen zusammengesetzt:

Bleioxyd (PbO = Lithargyrum) . .	43,72
Bleidioxyd (Pb_3O_4 = Minium) . . .	43,24
Aluminiumoxyd, Kalk, Eisen . . .	6,50
Bleisulfat	3,57
Baryumsulfat	32,97
	100,00

Zum Nachweise dieser Verunreinigungen bezw. Fälschungen behandelt Autor 5 g des Präparates mit einer Mischung von 10 g Essigsäure und 50 g Wasser: in Lösung geht Bleioxyd; ungelöst bleiben die meisten Verunreinigungen, sowie Bleidioxyd. Das Filtrat wird mit Salpetersäure erwärmt, die Essigsäure verjagt, mit Schwefelwasserstoff das Blei ausgefällt, als Monoxyd berechnet, das Filtrat, wie üblich, weiter auf Kalk, Aluminium bezw. Eisen untersucht.

Der in verdünnter Essigsäure ungelöst gebliebene Antheil des Präparates wird in einem Kolben mit 10 g Essigsäure und 50 g Wasser zum Kochen erhitzt und dann ca. 5 cc Ameisensäure zugesetzt, welche den Zweck hat, das Dioxyd (Minium) zu Monoxyd (Lithargyrum) zu reduciren. Letzteres löst sich dann in der vorhandenen Essigsäure auf; im Filtrate wird, wie oben, das Blei bestimmt und als Dioxyd berechnet. Der nun in Essigsäure unlöslich gebliebene Antheil wird nach dem gewöhnlichen Gange weiter untersucht.

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 178.

**) L'Orosi 1889, XI, No. 12.

Resultate einiger Vermilion-Analysen von Otto Herting*). Unter Vermilion (Vermillon) versteht man in England und Frankreich einen künstlich hergestellten Zinnober, der als rother Farbstoff Anwendung findet, in den Vereinigten Staaten dagegen bezeichnet man hiermit ein Gemisch von Mennige mit etwa 4 % Tribromfluorescin (Eosin). Fast immer werden aber noch andere Substanzen (Baryt, Gyps, Calciumcarbonat, Bleisulfat u. a.) darin angetroffen, die die Farbe billiger machen, den Farbenton aber herabsetzen.

So ergab die Analyse eines Vermilion einer Firma in Chicago:

$BaSO_4$	=	40,36 %
Pb_3O_4	=	55,88 „
		96,24 %
Eosine		—
Spuren von Fe_2O_3.		

Bei zwei Präparaten von Newyorker Firmen wurde ausser geringen Mengen Baryt etwas Bleisulfat und eine sehr schwache CO_2-Entwickelung beobachtet, so dass auf Grund der Berechnung des gefundenen Pb auf Pb_3O_4 die Vermuthung einer Verfälschung mit Bleihydroxyd nahe lag. Um Hydratwasser- und Kohlensäurebestimmungen ausführen zu können, mussten die Präparate vollständig frei von Eosin gemacht werden, was durch anhaltendes Waschen mit verdünntem alkoholischen Ammoniak und Wasser bewirkt wurde.

Die quantitative Analyse des einen Präparates „Oriental Vermilion“ ergab:

BaSO4	=	4,35 %
PbSO4	=	1,58 „
$Pb(OH)_2$	=	8,16 „
$PbCO_3$	=	7,88 „
Pb_3O_4	=	77,64 „
		99,61 %
Spuren von Fe_2O_3.		

Das $PbCO_3$ war jedenfalls ursprünglich als $Pb(OH)_2$ vorhanden, das bekanntlich schnell und viel CO_2 aufnimmt.

Das andere Präparat „Star Vermilion“ bestand nach dem Abscheiden des Eosins aus:

Pb_3O_4	=	53,56 %	PbO Total	=	92,33 %	
$Pb(OH)_2$	=	21,42 „	H_2O	=	1,60 „	erfordern =
$PbCO_3$	=	22,02 „	CO_2	=	3,63 „	40,02 % PbO.
$PbSO_4$	=	2,46 „	SO_3	=	0,65 „	
		99,46 %	Pb_3O_4	=	53,56	= 52,31 % PbO.

Spuren von Fe_2O_3 und Na_2O.

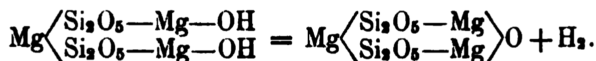
*) Pharm. Rundsch. (New-York) 1890, 8, 110.

Die Analyse von „Oriole Vermilion" ergab:

Pb_3O_4	= 62,89 %	
$PbSO_4$	= 3,10 „	
$PbCO_3$	= 27,36 „	33,78 % Bleiweiss.
$Pb(OH)_2$	= 6,42 „	
	99,77 %	

Magnesium.

Zur Constitution des Talks von F. W. Clarke und E. A. Schneider*). Für die Constitution des Talks wird gewöhnlich die Formel $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ angenommen, das heisst, er wird betrachtet als ein saures Metasilikat = $3MgSiO_3 + H_2SiO_3$. Groth hat jedoch neuerdings vorgeschlagen, dieses Silikat als ein basisches Pyrosilikat, $Mg(Si_2O_5)_2(MgOH)_2$, zu betrachten, welches von der Säure $H_2Si_2O_5$ abzuleiten ist. Clarke und Schneider untersuchten einen aus Virginia stammenden Talk. Die Analyse ergab Zahlen, welche genau auf die normale Formel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ stimmten. Der Talk wurde von wässeriger Salzsäure so gut wie gar nicht angegriffen. Eine 32tägige Digestion desselben auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1,12 bewirkte nur, dass 4 % Magnesia als $MgCl_2$ in Lösung gegangen waren; eine kurze Digestion übte gar keine Einwirkung aus. Diese Widerstandsfähigkeit des Talks gegenüber Salzsäure ist ein gewichtiger Beweis gegen die basische Pyrosilikatformel, da Mineralien, welche die Gruppe —Mg—OH enthalten, leicht durch Salzsäure zersetzbar sind. Wäre die Groth'sche Formel der richtige Ausdruck für die Constitution des Talks, so sollte das Talkmolekül keine Spaltung durch Wasserverlust erleiden, sondern sich entsprechend folgender Formel verhalten:



$$Mg\langle{}^{Si_2O_5-Mg-OH}_{Si_2O_5-Mg-OH} = Mg\langle{}^{Si_2O_5-Mg}_{Si_2O_5-Mg}\rangle O + H_2.$$

Dagegen sollte sich ein saures Metasilikat, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$, beim Glühen in $H_2O + SiO_2 + 3MgSiO_3$ spalten; es sollte also der vierte Theil der gesammten Kieselsäure frei werden. Dieses war in der That der Fall. Talk wurde eine halbe Stunde lang über dem Gebläse erhitzt und das calcinirte Product sodann mit Sodalösung gekocht, wobei 15,36 % SiO_2 in Lösung gingen (theoretisch 15,57 %). Zur Controlle wurde nicht geglühter frischer Talk mit Sodalösung gekocht; so gut wie keine Kieselsäure ging in Lösung. — Hiernach ist also zweifellos der Talk als saures Metasilikat zu betrachten.

Zink.

Zincum oxydatum purum. Brenstein**) berichtet von bleihaltigem Zinkoxyd, und zwar fand er Blei an der Stelle, wo im

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1587.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 282.

Gange der Prüfung des deutschen Arzneibuches Magnesia zu suchen ist. Die essigsaure Lösung des Zinkoxyds gab mit Natriumphosphat eine Trübung, die auf Magnesia schliessen liess; da weitere Prüfungen jedoch ergaben, dass Magnesia nicht vorhanden, forschte B. näher und fand das Zinkoxyd bleihaltig. Im Weiteren stellt B. fest, dass diese Reaction auf Blei mit Natriumphosphat in ammoniakalischer Lösung empfindlicher ist als mit verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniak; die Prüfung auf Magnesia wäre dann vorzunehmen in einer ammoniakalischen Lösung des Zinkoxydes, welche durch Schwefelwasserstoff von Zink und Blei befreit wurde.

O. Sigel*) berichtet von einem Präparat, bezeichnet *Zinc. oxyd. pur. via humid. parat.*, das unreines Zinkoxydhydrat gewesen zu sein scheint.

Bestimmung des kohlensauren und kieselsauren Zinks im bleihaltigen Galmei von W. Minor**). 2 g Galmei werden mit 50 bis 60 cc verdünnter Natronlauge etwa eine Viertelstunde lang gekocht. Man lässt hierauf den Niederschlag absetzen, filtrirt und behandelt den Rückstand nochmals in derselben Weise mit Natronlauge. Man filtrirt wieder, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mehrmals mit heisser, verdünnter Natronlauge aus und übersättigt das vereinigte Filtrat zur Abscheidung von Blei mit Schwefelsäure. Die Lösung wird sodann auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nach mehrstündigem Stehen die Hälfte abfiltrirt. Das Filtrat behandelt man mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und bestimmt das Zink durch Titrirung mittels Schwefelnatriumlösung. — Beim Behandeln des Galmeis mit Natronlauge geht auch Thonerde in Lösung. Da jedoch die Lösung wieder mit Schwefelsäure übersättigt und das Filtrat der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht wird, so wird durch letzteres auch die Thonerde als Hydrat abgeschieden, dessen Abfiltrirung nicht nöthig ist, da es durch Schwefelnatrium nicht verändert wird.

Eisen.

Ferrum sulfuricum soll nach Germ. III. in wässeriger Lösung auf blaues Lackmuspapier fast ohne Wirkung sein. Hierzu bemerkt H. Warnecke***), dass selbst ganz reines Ferrosulfat naturgemäss sauer reagirt und, falls die Probe mit Lackmuspapier zur Prüfung auf Verunreinigung durch freie Schwefelsäure dienen soll, nur verlangt werden kann, dass die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 + 19) blaues Lackmuspapier nicht stark röthe.

Eine neue Methode zur *maassanalytischen Bestimmung des Eisens in Ferrum reductum* theilt E. Schmidt†) mit, wie sie

*) Südd. Apotheker-Ztg. 1891, No. 51 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 820.
**) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1003.
***) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 808.
†) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 55.

von Dr. A. Partheil für den Laboratoriumsgebrauch ausgearbeitet ist, und bemerkt hierzu, dass die erhaltenen Resultate in exacter Weise mit denen übereinstimmen, die nach der bekannten Quecksilberchlorid-Chamäleonmethode erzielt wurden. Zur Ausführung oben erwähnter Bestimmung wird 1 g Ferr. red. in einem 200 cc-Kolben in 40—50 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst, Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zugefügt, und der geringe Ueberschuss von Permanganat durch eine Spur Zucker beseitigt. Sobald die Flüssigkeit die Färbung des Ferrisalzes zeigt, wird bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung lässt man 50 cc = 0,25 g Ferr. red. in ein Kölbchen mit einer Auflösung von 2 g Jodkalium in etwas Wasser fliessen, und zwar unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Salzsäure. Nach 1 stündigem Stehen im geschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur wird das abgeschiedene Jod mit $^{1}/_{10}$ Norm.-Natriumthiosulfat zurückgemessen unter Zufügung von etwas Stärkekleister gegen Ende der Titration. Ferrum pulv. lässt sich in gleicher Weise bestimmen. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfat ergiebt sich der Procentgehalt an metallischem Eisen, wenn man diese Zahl mit 8,12 multiplicirt und das Product um 262,5 vermindert.

Mangan.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans von G. Vortmann *). Verf. empfiehlt eine neue Methode zur maassanalytischen Manganbestimmung, welche darauf beruht, dass es mit titrirter Jodlösung bei Gegenwart eines Alkalis oxydirt und die Jodmenge ermittelt wird, welche zur Ueberführung von MnO in MnO_2 nothwendig war. Die Oxydation geht bei Zusatz eines Sesquioxydsalzes glatt vor sich und verbraucht auf 1 At. Mangan 2 At. Jod. — Das gewogene Mangansalz wird mit der 2—3fachen Menge Kalialaun in Wasser gelöst, die Lösung mit einer gemessenen Menge zehntelnormaler Jodlösung und reiner (nitritfreier) Natronlauge versetzt, hierauf im Wasserbade 5—10 Minuten erwärmt und nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Man filtrirt einen aliquoten Theil ab, säuert an und titrirt den Ueberschuss des Jods mit Natriumthiosulfatlösung. Die verbrauchten Cubikcentimeter der letzteren werden auf das Gesammtvolumen der Flüssigkeit umgerechnet und von der Jodmenge abgezogen, wobei die zur Oxydation erforderliche Menge Jodlösung verbleibt.

Analyse des Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyds von A. Baumann **). Sehr bequem lässt sich nach Baumann die Werthbestimmung unter Anwendung von H_2O_2 ausführen, indem man aus dem Sauerstoffverlust den Gehalt des Braunsteins an MnO_2 berechnet. Zur Ausführung der Analyse bringt man zunächst die abgewogene Probe sehr fein zerriebenen Braunsteins in einen

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2801.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 72.

Entwickelungskolben zusammen mit 30 cc Schwefelsäure von 25 % H_2SO_4, beschickt den Apparat (dessen Construction leicht verständlich ist) mit Wasserstoffsuperoxyd und wägt genau. Dann lässt man das H_2O_2 allmälig zu dem Braunstein in das Entwickelungskölbchen einfliessen, indem man ständig langsam umschüttelt. Nachdem man durch ein kurzes Ansaugen von Luft den im Apparat vorhandenen Sauerstoff wieder durch Luft ersetzt hat, wird der Apparat sogleich wieder gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge des Mangansuperoxydes berechnet. Nach der Zersetzungsgleichung: $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + O_2$ entsprechen 100 Theile Sauerstoff 271,68 Theilen MnO_2. 2,7168 g eines Braunsteins, welcher 100 % MnO_2 enthält, würde demnach 1000 mg Sauerstoff liefern, und wenn man zu einer Analyse 2,7168 g Braunstein abwägt, so geben die gefundenen Milligramme Sauerstoff die Zehntelprocente an MnO_2 an.

Chrom.

Zur Prüfung von Acid. chromicum auf Schwefelsäure mittels Baryumnitratlösung nach Germ. III. bemerkt H. Warnecke*): Durch Baryumnitratlösung erfolgt keine Reaction bei minimaler Anwesenheit von Schwefelsäure, während Baryumchloridlösung noch Niederschläge hervorruft; hiernach wären also geringe Mengen von Schwefelsäure zulässig, während andererseits verlangt wird, dass der nach dem Glühen von Acid. chrom. bleibende Rückstand an Wasser nichts Lösliches abgebe. Wenn eine Chromsäure nur Spuren von Schwefelsäure enthält, die durch die Prüfung mit Baryumnitrat nicht mehr angezeigt werden, so wird der wässerige Auszug des nach dem Glühen verbleibenden Chromoxydes stets Kaliumsulfat hinterlassen.

Aluminium.

Zur directen Bestimmung der Gesammtacidität in Thonerdesalzen wird nach H. Heidenhain**) das Thonerdesalz in Wasser gelöst, dann auf 1 Theil Al_2O_3 die 100- bis 200fache Menge Tartar. natronatus hinzugegeben und nach Zusatz von etwas Phenolphthaleïn so viel einer titrirten Lauge hinzugesetzt, dass noch ein Theil der Säure ungesättigt bleibt. Dann wird zur Entfernung der etwa vorhandenen Kohlensäure aufgekocht und nach dem Abkühlen — am besten in einer Porzellanschale — die Titration in der Weise zu Ende geführt, dass man die Lauge tropfenweise einfallen lässt, bis man an der Einfallstelle eine tiefere Färbung in roth nicht mehr wahrnehmen kann. Der Umschlag ist nicht ganz scharf, doch genügend deutlich, um keine grössere als über 0,1 bis 0,2 % des verbrauchten Volumens der Lauge zuzulassen. Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen befriedigende Resultate.

---

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.
**) Pharm. Rundschau (New-York) 1890, 8, 189.

Analysen von französischem und amerikanischem Bauxit veröffentlicht Otto Herting*).

Kupfer.

Ueber eine empfindliche Kupferreaction von Herm. Thoms**). Bei Abwesenheit solcher Körper, die aus Jodkalium Jod frei machen, giebt dieses Salz nach den Versuchen des Verfassers ein geeignetes Mittel ab, um sehr geringe Mengen Kupfer nachzuweisen.

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einer 10 %igen Jodkaliumlösung, so färbt sich die Flüssigkeit bei einem Gehalt von 0,1 % Kupfersalz stark gelb unter bald beginnender Trübung und Ausscheidung von Cuprojodid. Bei einem Lösungsverhältniss des Kupfersalzes von 1 : 500000 bringt eine 10 %ige Jodkaliumlösung keine deutliche Gelbfärbung mehr hervor, doch entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung noch deutliche Violettfärbung. Ammoniak zeigt Kupfersalze in einer Verdünnung von 1 : 10000 an, Kaliumferrocyanidlösung — nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure — in einer Verdünnung von 1 : 100000. Die besprochene Reaction beruht darauf, dass Jodkalium die Cuprisalze zunächst zu Cuprosalzen reducirt, welche dann weiterhin unter Bildung von freiem Jod Cuprojodid abscheiden.

Ueber angebliche Oxysulfurete des Kupfers. In einer umfangreichen Abhandlung hat Theodor Kliche***) die Frage zu entscheiden versucht, ob und unter welchen Verhältnissen sich Oxysulfurete des Kupfers bilden mit besonderer Berücksichtigung der von Pelouze gemachten Angaben, und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid in der Wärme findet nicht eine Anlagerung von Oxyd an das Sulfid statt, sondern eine Abspaltung des Schwefels aus dem Sulfid. Das Sulfid wird dadurch ganz oder theilweise in Sulfür verwandelt; diese Umwandlung nimmt um so mehr zu, je höher die Temperatur liegt und je concentrirter die Oxydlösung ist. Das Kupfersulfür wird nicht weiter angegriffen. Der abgespaltene Schwefel wird durch die Kupferoxydlösung zu Schwefelsäure oxydirt, wobei das Oxyd in der ammoniakalischen Lösung in Oxydul verwandelt wird. Das Filtrat enthält deshalb auch bei Anwendung von Chlorid-, Nitrat- oder Acetatlösung stets H_2SO_4. In neutraler oder saurer Lösung tritt dieselbe Reaction ein; das Oxyd giebt hier keinen Sauerstoff ab, sondern wirkt als Sauerstoffüberträger. Die Producte der Einwirkung der Oxydlösung auf das Sulfid sind nicht Oxysulfurete, sondern Verbindungen und Gemenge von Sulfid und Sulfür, und sie enthalten,

*) Pharm. Rundschau (New-York) 1890, 8, 154.
**) Pharm. Centralb. 1890, 31, 81.
***) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 374.

mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Sulfids stets Kupfersulfat. Das dem Kupfersulfat zugehörige Krystallwasser und der im Sulfat chemisch gebundene Sauerstoff wurden nur für Sauerstoff angesehen und die Körper deshalb als Oxysulfurete betrachtet.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstehen nicht Oxysulfurete, sondern so lange noch metallisches Kupfer vorhanden ist, nur Sulfür, das zuerst braun, dann schwarz erscheint. Dasselbe oxydirt sich an der Luft nicht oder nur in sehr geringer Menge. Wenn alles Kupfer gelöst ist, erfolgt die weitere Einwirkung der H_2SO_4 auf das Sulfür unter Bildung von Sulfid. Dasselbe wird weiter angegriffen unter Abspaltung von freiem S., beide Reactionen gehen gleichzeitig vor sich. Der bei Zerlegung des Sulfurets abgespaltene und dem Präparate mechanisch beigemengte Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann sich beim Erwärmen mit Sulfür wieder zu Sulfid vereinigen.

Quantin*) fand eine grosse Anzahl Proben von *Kupfersulfat mit Eisenvitriol*, zwei klein krystallisirte Proben, von schönem Aussehen, mit 10 bezw. 11 % *Kaliumsulfat* verfälscht.

Quecksilber.

Gore**) weist gewisse metallische Verunreinigungen des Quecksilbers selbst in geringsten Spuren nach auf galvanometrischem Wege, indem er eine Probe reinen Quecksilbers und eine Probe des zu prüfenden getrennt unter verdünnter Säure mit Platindrähten verbindet und ein Galvanometer einschaltet.

Zur Bestimmung des Quecksilbers von J. Volhard***). Quecksilbersulfid löst sich bei Gegenwart von Schwefelalkalimetall in ätzenden Alkalien auf. Volhard hat gefunden, dass es aus dieser Lösung durch Ammoniaksalze vollständig wieder ausgefällt wird, und benutzt dies Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers.

Die Lösung, welche das Quecksilber als Mercurisalz enthalten muss, wird, nachdem die Hauptmasse der Säure mit reinem Natriumcarbonat neutralisirt ist, mit Schwefelammonium in nicht zu grossem Ueberschuss ausgefällt. Dann setzt man unter Umschwenken so lange reine Natronlauge hinzu, bis die dunkle Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt. Dann erwärmt man zum Kochen und setzt Natronlauge zu, bis das Sulfid völlig in Lösung gegangen ist. — Aus der alkalischen Lösung fällt man das Sulfid durch eine Lösung von Ammoniumnitrat in der Siedehitze wieder aus, erhält im Kochen, bis das Ammoniak nahezu verflüchtigt ist, und lässt den Niederschlag in der Wärme sich absetzen. Der-

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 205.

**) Chem. News 61, 40.

***) Annal. d. Chemie 1889, 255, 255.

selbe ist dichter und setzt viel rascher ab, als durch H_2S gefälltes Sulfid. Man wäscht durch Dekantieren mit kochendem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr mit Silberlösung reagirt, und bringt dann aufs Filter. Dies Verfahren ist bequemer, rascher und sicherer als die gewöhnliche Ausfällung mit H_2S.

Ueber Hydrargyrum oxydatum rubrum. Th. Fels*) zeigt, dass das sehr oft bei Apothekenrevisionen wegen seines Quecksilbergehaltes beanstandete rothe Quecksilberoxyd durchaus nicht Beimischungen von freiem Metall enthält, sondern dass die dem blossen Auge als Quecksilber erscheinenden Kügelchen kleine, stark glänzende Krystalle von Oxyd sind, was bei einer 50fachen Vergrösserung unter dem Mikroskop leicht nachzuweisen ist. 35 dem Verfasser auf seinen Wunsch eingesandte, als quecksilberhaltig geltende Proben erwiesen sich alle als metallfrei.

Zur Prüfung des Hydrarg. oxyd. rubr. auf Verunreinigung mit metallischem Quecksilber nach dem Arzneibuch bemerkt Bosetti**), dass Quecksilberoxalat in geringer Menge in Wasser löslich sei, andererseits dass sich Quecksilberoxyd nicht völlig indifferent gegen Oxalsäure verhalte.

Ein rothes Hydrarg. oxyd. praecip. erhält man nach E. Bosetti***) durch Fällen heisser concentrirter Sublimatlösung mit heisser concentrirter Barythydratlösung. Diesem Hydrarg. oxyd. praecip. rubr. haftet jedoch hartnäckig Barythydrat an.

Bayley†) fand, dass *Calomel* bei Gegenwart von Citronensäure, conc. Essigsäure, Natriumcarbonat, Ammonchlorid, Natriumchlorid in Sublimat übergeht, dagegen zeigten Zucker, Honig, Jalapenharz und Pepsin in schwach saurer Lösung diese Umwandlung nicht.

Ueber Einwirkung von Blausäure auf Calomel hat neuerdings M. Fouquet††) gearbeitet und gefunden, dass der Process nach der von Scheel aufgestellten Gleichung verläuft, d. h. dass metallisches Quecksilber, Quecksilbercyanid und Salzsäure gebildet wird, und dass somit die Annahme Mialhe's, der sich auch Bussy und Buignet anschlossen, unrichtig ist, wonach die Reaction in zwei Phasen verlaufen sollte, die erste im Sinne der Gleichung Scheel's, die zweite eine theilweise Zersetzung des Quecksilbercyanids durch Salzsäure ausdrückte, wodurch schliesslich Sublimat gebildet wurde. Calomel wird somit durch blausäurehaltige Flüssigkeiten in der Weise zersetzt, dass metallisches Quecksilber, Quecksilbercyanid und Salzsäure gebildet wird. Die Zersetzung ist aber fast immer unvollständig; sobald sich in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Salzsäure gebildet hat, hört die Reaction auf; wird die Lösung neutralisirt, so nimmt sie wieder ihren

*) Apoth.-Ztg. 1890, V, 9.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 479.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 471.
†) Chem. Drugg. 1890, p. 503 d. Apoth.-Zeit. 1890, V, 205.
††) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 397.

Fortgang. Wird der blausäurehaltigen Flüssigkeit im Voraus eine genügende Menge Salzsäure zugesetzt, so wirkt sie auf Calomel überhaupt nicht zersetzend ein. Arzneimischungen von Calomel mit blausäurehaltigen Flüssigkeiten sollten sowohl der chemischen Einwirkung als auch der unangenehmen Färbung wegen vermieden werden, wenn auch die geringen Mengen des dabei gebildeten Quecksilbercyanids nicht viel gefährlicher sind als die demselben äquivalente Blausäuremenge.

Zur Gehaltsbestimmung von Quecksilberchloridlösungen, Sublimatpastillen und Verbandstoffen schlägt J. Bongartz*) nachfolgende Methode vor: Man erwärmt die zu prüfende Quecksilberchloridlösung einige Minuten mit einem Ueberschuss von Magnesiumoxyd, filtrirt ab, wäscht Kolben und Niederschlag einige Male mit heissem Wasser nach und titrirt im Filtrate das Gesammtchlor mittels $^1/_{10}$ Silberlösung, wobei Kaliumchromat als Indicator dient. Bei Lösungen, welche neben Quecksilberchlorid noch Kochsalz oder dergl. enthalten, wird zunächst in einer Portion in der angegebenen Weise der Gesammtchlorgehalt ermittelt, ein anderes gleiches Volumen der Lösung dampft man zur Trockne, vertreibt das Quecksilberchlorid durch 10 Minuten langes Erhitzen auf der Asbestplatte und titrirt den mit Wasser aufgenommenen Rückstand mit Silberlösung. Die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter der ersten und zweiten Titration ergiebt, mit 0,01355 multiplicirt, (1 cc $^1/_{10}$ Silberlösung entspricht 0,00135 $HgCl_2$) den Gehalt an $HgCl_2$.

Bezüglich des *Sublimatgehaltes in Verbandstoffen und Seife* stellt E. Geissler**) folgende Betrachtungen an. Bekanntlich besitzt die Pflanzenfaser die Eigenschaft, unter geeigneten Umständen viele Metallsalze in einer Weise auf sich niederzuschlagen, die einer chemischen Verbindung beider gleich oder doch nahe kommt. Wenn man nun in Anbetracht des Verhaltens der Pflanzenfaser gegen basische Eisen- und Thonerdeverbindungen annimmt, dass dieselbe Salzen der Schwermetalle gegenüber die Rolle einer Base spielt, so muss die Fähigkeit der Faser, Quecksilberchlorid auf sich niederzuschlagen und unwirksam zu machen, ganz oder theilweise aufgehoben werden dadurch, dass man dieselbe mit Säure behandelt. Der Verfasser schlägt vor, in dieser Richtung Versuche mit Borsäure zu machen, welche für diesen Zweck sehr geeignet sein würde, da sie die Verbandstoffe nicht angreift, bei gewöhnlicher Temperatur fest, nicht hygroskopisch ist und sich nicht leicht zersetzt, auch selbst antiseptisch wirkt.

Angeregt wurde der Verfasser zu den vorstehenden Betrachtungen bei der Prüfung einer Anzahl älterer Muster von Sublimatseife auf noch vorhandenes Quecksilberchlorid oder vielmehr Oxydsalz.

---

*) Apoth.-Ztg. 1890, V, 791.
**) Pharm. Centralh. 1890, 11, 179.

Es fanden sich:

in saurer fester (Natron-)Sublimatseife, 3 Jahre alt, statt 1 %: 0,9 % $HgCl_2$;

in saurer fester (Natron-)Sublimatseife, mindestens 3 Jahre alt, statt 1 %: 0,33 % $HgCl_2$;

in saurer weicher (Kali-)Sublimatseife, 3 Wochen alt, statt 2 %, 2 %: $HgCl_2$;

in alkalischer fester (Natron-)Sublimatseife (100 g = 0,2 cc NaOH $^1/_{1000}$), 4 Monate alt, statt 2 %: 0,45 % $HgCl_2$.

Verfasser empfiehlt besonders die Sublimatschmierseife zu medicinischen und Desinfectionszwecken. Das Sublimat kann in solcher Seife nie zu Vergiftungen Anlass geben und jeder Apotheker kann solche Seife rasch und in beliebiger Stärke herstellen.

Ueber angebliche Oxysulfide des Quecksilbers von Th. Poleck*).

Gold.

A. Lainer**) stellte ein *wasserfreies Goldchloridkalium*, $AuCl_3 . KCl$, dar durch Auflösen von Gold in Königswasser und Versetzen der Lösung mit der äquivalenten Menge in wenig Wasser gelösten Kaliumchlorids. Nach genügender Concentration wurde die Lösung über gebranntem Kalk und Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das wasserfreie Goldchloridkalium bildet gelbe, stark glänzende Krystallnadeln. Es empfiehlt sich zur Verwendung für Photographie- und Reproductionsverfahren wegen seiner leichten Darstellung und constanten Zusammensetzung ohne jede Spur freier anhängender Salzsäure.

3. Organische Verbindungen.

I. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} und Substitute.

Thede***) hat *ungarischen Ozokerit* auf seinen Gehalt an Leuchtölen und Paraffin untersucht im Vergleiche mit denen aus dem Braunkohlentheer gewonnenen und gelangt zu folgenden Resultaten: Die Ausbeute an Paraffinmasse von 60 % resp. 45,4 % Presskuchen aus dem ungarischen Ozokerit steht einer solchen von 50 % Paraffinmasse resp. 25 bis 30 % Presskuchen aus dem Braunkohlentheer gegenüber. Auch die Ausbeute an

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 2859.
**) Monatsh. f. Chem. 1890, 11, 220.
***) Pharm. Centralh. 1890, 31, 81.

Leuchtölen ist beim Ozokerit eine grössere als beim Braunkohlentheer, denn während ersterer gegen 27 % gute Leuchtöle liefert, geben die heutigen schweren Braunkohlentheere, deren spec. Gewicht selten unter 0,950 liegt, höchstens 20 bis 25 % Leuchtöle. Dahingegen ersetzt die Qualität unserer Braunkohlentheerproducte reichlich die procentische Mehrausbeute des Ozokerits. Denn während der ungarische Ozokerit nach mehrmaliger Reinigung ein Paraffin von 51 ° C. Schmelzpunkt liefert — ein Schmelzpunkt, der nach häufigerer Reinigung allenfalls auf 54 ° C. gebracht werden kann, dadurch dann aber wieder grössere Verluste durch Benzinverbrauch und Arbeitslöhne nach sich zieht —, giebt unser Braunkohlentheer Paraffin bis zu 59 u. 60 ° C. Schmelzpunkt, und während die gut gereinigten Oele des Ozokerits eine Maximal-Kerzenstärke von 10 ergaben, liefert der Braunkohlentheer Leuchtöl von 12 bis 18 Kerzenstärke. Somit ergiebt sich trotz der quantitativ grösseren Ausbeute an brauchbaren Producten aus dem Ozokerit dennoch ein weit grösserer Nutzen aus dem Braunkohlentheer, weil die Producte desselben besser sind und dementsprechend höher bezahlt werden.

H. Kast und Alb. Künkler*) berichten über *ägyptisches Erdöl,* welches sich an der Küste des Rothen Meeres bei Djebel Seit gegenüber der Südspitze der Halbinsel Sinai am Eingang in den Golf von Suez in beachtenswerther Menge findet. Das Rohöl ist dunkelbraun, nur in ganz dünnen Schichten durchscheinend und zeigt, mit Petroläther verdünnt, grünliche Fluorescenz. Das spec. Gewicht bei 17 ° ist 0,9352. Der Flammpunkt liegt bei 87 °, der Entzündungspunkt bei 109 ° und der Siedepunkt bei 160 °. Mit Alkohol und Wasser durchgeschüttelt, gab es an diese Flüssigkeiten keine Substanzen ab, welche auf Lackmuspapier reagirten. Es enthält 24 % differente Kohlenwasserstoffe: Olefine, aromatische und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 76 % indifferente Kohlenwasserstoffe: Paraffine und Naphtene. Mesitylen und Pseudocumol konnten die Verfasser in dem Oele nicht nachweisen. — Es enthält nur geringe Mengen von leichten flüchtigen Bestandtheilen und ist deshalb zur Brennölfabrikation nicht besonders geeignet. Dagegen stellt es ein vorzügliches Material zur Gewinnung von Mineralschmierölen dar.

Zur Kenntniss von Paraffin bringt Br. Pawlewski**) beachtenswerthe Mittheilungen. Weisses Ozokeritparaffin des Handels gab bei der Elementaranalyse 84,86 % Kohlenstoff und 15,02 % Wasserstoff. Bei der Untersuchung desselben nach Raoult's Gefriermethode in Eisessig, Benzol und Paraxylol wurden Resultate erhalten, aus denen sich folgende Schlüsse ziehen lassen: 1. dass die Molekulargrösse des Paraffins zwischen den Formeln $C_{24}H_{50}$ und $C_{27}H_{56}$ liegt und dass diese Grösse als normal betrachtet werden muss; 2. dass Paraffin in schwachen, nicht gesättigten

*) Dingl. polyt. Journ. 1890, 278, 34.

**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 327.

Lösungen in Benzol und p-Xylol wenigstens die doppelte Molekulargrösse zeigt, also $C_{48}H_{100}$ bis $C_{54}H_{112}$; 3. dass Paraffin in beinahe gesättigten Lösungen eine noch grössere Molekulargrösse, wahrscheinlich $(C_{24}H_{50})_4$ bis $(C_{27}H_{56})_4$, zeigt.

Das Paraffin verhält sich in seiner Lösung in Benzol und Xylol wie ein kolloidaler Körper. Eine 1 %ige Lösung in Benzol, bei 20 ° erhalten, erstarrt, um 5 bis 7 ° abgekühlt, zu einer gleichmässigen Gallerte. Eine Lösung von 3,53 g Paraffin in 100 g Chloroform bei 25 bis 27 ° giebt beim Abkühlen bis 18° eine so konsistente Gallerte, dass sie 300 g Gewicht verträgt, ohne dass die Masse zusammengedrückt wird.

Am charakteristischsten jedoch verhält sich Paraffin dem Aether gegenüber. Dünne mit Hülfe eines Rasiermessers erhaltene Späne von Paraffin zerfallen nach dem Uebergiessen mit Aether zu einem feinen Pulver, wobei ein Theil des Paraffins in Lösung geht. Nach 12- bis 20stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung um nur 2 ° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus. Beim Ausscheiden des Paraffins aus den angeführten Lösungen ist weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Krystallisation zu bemerken; dagegen scheidet sich das Paraffin aus der Lösung in Essigsäure in Gestalt kleiner Schuppen aus. Das Paraffin kann als ein Kolloïd betrachtet werden, jedoch der Essigsäure gegenüber verhält es sich als Krystalloïd.

Paraffinum liquidum. Th. Salzer*) berichtet über Verunreinigung eines bezogenen Ballons flüssigen Paraffins durch grosse Menge Schwefelsäure.

Ueber die Verwendung des *Paraffins als Waschmittel* äussert sich Thede**). Das seit etwa 1½ Jahren von England in den Handel gebrachte „Englisch Wasch-Paraffin", das nach der beigegebenen Reclame den Schmutz aus der Wäsche mit Leichtigkeit fortnehmen soll, ist ein Stück Paraffin von etwa Taubeneigrösse, enthält keine anorganischen Körper und schmilzt bei 42,5 ° C. Nach den Wahrnehmungen des Verfassers wirkt das Paraffin zwar reinigend auf die Wäsche, doch ist die Wirkung zu schwach, um es praktisch anzuwenden.

Aether bromatus. Chr. Brunnengräber***) giebt folgende Methode zur Darstellung von äthylätherfreiem Aethylbromid von 1,455—1,459 spec. Gew. und Sdp. 38—40 °. In ein erkaltetes Gemisch von 12 Theilen Schwefelsäure und 7 Theilen Weingeist 0,816 spec. Gewicht werden 12 Theile gepulvertes Bromkalium nach und nach eingetragen und dann in dem Sandbade das Ganze destillirt. Hierauf wird das Destillat mit gleichen Theilen Wasser so lange geschüttelt, bis letzteres nichts mehr aufnimmt, und unter wiederholtem Umschütteln mit conc. Schwefelsäure

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 784.
**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 604.
***) Apoth.-Zeit. 1890, V, 130. Vgl. auch S. 247.

12 Stunden lang stehen gelassen. Nachdem es nunmehr mit einer Kaliumcarbonatlösung 1 : 10 von der Säure befreit, wird es über Chlorcalcium entwässert. Nach dem Rectificiren werden je 99 Th. des Destillates mit 1 Th. absolutem Alkohol gemischt.

Zur Prüfung des *Aether bromatus* berichtet B. Fischer*), dass Bromäthyl beim Stehen mit Wasser sehr schnell Brom abgebe, und aus diesem Grunde sei die Vorschrift der Germ. III. dahin abzuändern, dass das zum Ausschütteln des Aethers benutzte Wasser, sofort mit Silberlösung versetzt, keine Trübung giebt; nach einigen Minuten entsteht stets Trübung, da das Wasser geringe Mengen Bromäthyl einschliesst, welches sich beim Stehen zersetzt.

Zum Nachweis von *Chloroform im Bromäthyl* empfiehlt L. Scholvien**) die bekannte Isonitrilreaction.

Ueber *Bromoform als Mittel gegen Keuchhusten* besprochen von L. Reuter, s. Pharm. Zeitg. 1890, 35, 5.

Chloroform. Nach Scholvien***) entfärbt aldehydhaltiges Chloroform Phenolphthaleïnkalium nur sehr langsam; veranlasst ein Chloroform schnelle Entfärbung, so soll es ausser durch ev. vorhandene Aldehyde durch andere Substanzen — bei Abwesenheit von Kohlensäure, wahrscheinlich Ameisensäureäther — verunreinigt sein.

E. Ritsert†) hat dagegen gefunden, dass auch die schnelle Entfärbung meist durch aldehydartige Verunreinigung hervorgerufen wird.

Die Mittheilung von Stark††) über *Reinigung zersetzten Chloroforms* enthält nichts Neues.

Jodoform. Nach patentirtem Verfahren von Suilliat und Raynaud†††) wird durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Jodalkali ein Hypojodit erhalten, welches sich mit Aceton unter Bildung von Jodoform quantitativ nach folgender Gleichung umsetzt: $C_3H_6O + 3KOJ = CHJ_3 + C_2H_3O_2K + 2KOH$. Das aus Alkohol umkrystallisirte Jodoform hat nur schwachen Geruch. Bei der gewöhnlichen Darstellung des Jodoforms entstehen durch Einwirkung des freien Jods auf Alkohol in der Siedehitze secundäre Producte, welche dem Jodoform den unangenehmen Geruch verleihen.

E. Ritsert§) hat die so gewonnenen Präparate untersucht, aber keine Unterschiede im Geruch zwischen diesen und guten deutschen Präparaten constatiren können. Dagegen fand er das französische „Jodoforme absolu" stark mit Mineralsalzen verunreinigt.

---

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 662.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 138.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 159.
†) Pharm. Ztg. 1890, 35, 180.
††) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 407.
†††) Nouv. Revue, durch Pharm. Ztg. 1889, 34, 714.
§) Pharm. Ztg. 1890, 35, 52.

Einfaches Mittel *) *zur Reinheitsprüfung des Jodoforms.* Man schüttelt Jodoform mit Wasser, filtrirt und versetzt mit alkoholischer Silberlösung. Bildet sich innerhalb 24 Stunden ein Silberniederschlag, so enthält das Jodoform fremde in Wasser lösliche Körper, denn bei reinem Jodoform entsteht nur eine leichte weisslichgraue Färbung. Alle Silber reducirenden Jodoformsorten geben eventuell zu Vergiftungen Anlass. Auch reines, aber lange Zeit aufbewahrtes Jodoform soll unter dem Einfluss des Lichtes und der Luft toxische Eigenschaften annehmen.

b. Einsäurige Alkohole, Aether, Esther und Substitute derselben.

Sell **) berichtet über die *Reinigung von Rohspiritus und Branntwein* nach dem Verfahren von J. Traube und G. Bodländer. Bei einem mit grösserem Apparate ausgeführten Versuch, wobei eine neunmalige Schichtenbildung vorgenommen wurde, konnte der Gehalt des angewandten Rohspiritus an Fuselöl um 37 % vermindert werden. Ein zweiter Versuch mit einem von Heckmann-Berlin gelieferten Apparate ergab die Entfernung von 33,5 % des im Rohspiritus enthaltenen Fuselöls. Bei wiederholten Prüfungen mit dem indessen von Franke noch verbesserten Verfahren zeigte sich als Ergebniss, dass bei der Verarbeitung des Rohspiritus zu der Durchschnittsprobe, welche dem in den Verkehr gebrachten Fabrikate entspricht, eine Entfuselung um 80 % stattgefunden hatte, dass aber gleichzeitig der Gehalt des Fabrikates an Alkohol verglichen mit demjenigen des ungereinigten Productes um ca. 24 % verringert war. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Schichtenbildung allein bei dem Verfahren die Menge des Fuselöls im Rohspiritus wesentlich herabgemindert, dieses aber nicht vollständig entfernt werden kann. Wahrscheinlich wird sich jedesmal zwischen der oberen und unteren Schicht sowohl in Bezug auf ihren Gehalt an Alkohol als an Fuselöl ein Gleichgewichtszustand herstellen, welcher den völligen Uebergang des Fuselöls in die obere Schicht verhindert. Die absolute Fuselfreiheit wird sich wohl nur unter Mitwirkung der Kolonne erreichen lassen, die ja auch vom Patentinhaber vorgesehen ist.

A. Stutzer u. O. Reitmair ***) haben den *Fuselgehalt auch in hochprocentigen Alkoholsorten zur Bestimmung* gezogen, wobei natürlich wegen der nothwendig werdenden Verdünnung kleine Beobachtungsfehler mehrmals so gross ausfallen. Die Verfasser bedienten sich sowohl des Traube'schen Kapillarimeters, wie auch des Schüttelapparates nach Roese, letzteren in der von Fresenius

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 194.
**) Arb. a. d Kaiserl Ges.-Amt. 1890, 6, 124.
***) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1890, 522.

beschriebenen Form. Die Genauigkeit des grösseren Apparates ist eine $2^1/_2$ mal so grosse, wie bei den früher gebräuchlichen.

Betreffs des Traube'schen Kapillarimeters kommen die Verfasser auf Grund ihrer Versuche zu der Ansicht, dass dasselbe wegen der einfachen Handhabung und schnellen Ausführbarkeit der Untersuchung in vielen Fällen zu einer allgemeinen Orientirung über den Fuselgehalt eines Sprits recht gute Dienste leistet, dass jedoch, in gleicher Weise wie bei Branntweinuntersuchungen, das Schüttelverfahren auch für die Prüfung von Sprit zuverlässiger und sicherer ist.

Die Verfasser geben folgenden Gang für die Untersuchung: Die Fuselbestimmung durch Ausschütteln mit Chloroform ist zuerst in gewöhnlicher Weise nach der Destillation des Spiritus mit Kalilauge in dem verdünnten (30%igen) Destillat vorzunehmen. Ergiebt die Untersuchung ein zu hohes Resultat (mehr als 0,15 Vol.-% Fusel), so begnüge man sich nicht mit der erreichten Genauigkeit. Findet man aber weniger als 0,15 Vol.-% Fusel, so bringt man 1000 cc Spiritus und 100 g trockene Pottasche (bei Spiritus unter 90 Vol.-% noch mehr) in einen grossen Fraktionskolben und destillirt nach Verlauf einiger Stunden im Salzbade. Die zuerst übergehenden 500 cc werden gemeinschaftlich aufgefangen, später jede 100 cc getrennt. Nachdem alles abdestillirt ist, lässt man den Kolben erkalten, fügt zum Inhalt desselben 200 bis 250 cc Wasser, destillirt aus einem Paraffinbade nochmals 100 cc ab und vereinigt dieses wässerige Destillat mit der letzten Fraktion. Nun wird jede Fraktion für sich auf 30 Vol.-% verdünnt und mit der letzten Fraktion beginnend einzeln im Schüttelapparat untersucht. Die Verdünnung auf 30 Vol.-% muss möglichst genau sein; innerhalb der äussersten Grenzen 29,95 und 30,05 Vol.-% (durch 0,1 Vol.-% Alkohol kann die Steighöhe des Chloroforms um 0,03 cc, entsprechend 0,0084 Vol.-% Fuselöl, verändert werden). Der Schüttelapparat gestattet 250 cc 30% Alkohol mit 50 cc Chloroform auszuschütteln. Das mittlere engere Rohr des Apparates soll von 50—56 cc in 0,05 cc getheilt sein und die genaue Schätzung von 0,01 cc ermöglichen. Die Temperatur während des Abmessens der Flüssigkeiten und Ablesens der Volumina darf nur zwischen 14,5 und 15,5° schwanken. Die Umrechnungen erfolgen auf Normaltemperatur 15° und ist für je 0,1° Temperaturdifferenz 0,01 cc bei einer Temperatur von 14,6—14,9° zum abgelesenen Volumen hinzu zu addiren, beziehungsweise bei 15,1—15,4° davon abzuziehen. Die Verfasser empfehlen, zur Gewinnung vergleichbarer Zahlen bei Untersuchung verschiedener Spiritussorten nicht nur die bei dem jeweiligen Alkoholgehalt gefundene Fuselmenge anzugeben, sondern ausserdem den Fuselgehalt auf je 100 Vol.-% Alkohol zu berechnen.

E. Mohler*) bemerkt zum *Nachweis von Verunreinigungen*

*) Comptes rendus de l'Acad. des scienses (Paris) 111, 187—90.

im Alkohol, dass von den empfohlenen Reactionen die Einwirkung von Schwefelsäure, des Rosanilindisulfits, Anilinacetats und Kaliumpermanganats als die empfindlichste anzusehen ist. M. hat Aethylalkohol von 50° mit den verschiedenen Producten gemischt, welche in Alkohol vorkommen können, um die Empfindlichkeitsgrenzen zu bestimmen.

1. Schwefelsäure. Das Maximumverhältniss war 10 cc Säure auf 10 cc Alkohol, über dieses Verhältniss hinaus färbt sich auch reiner Alkohol, unter demselben vermindert sich die Sensibilität der Reaction in starkem Maasse. Folgende Tabelle giebt den Grenzwerth an, wieviel in einem Liter Alkohol von der betreffenden Substanz enthalten sein muss, um noch eine wahrnehmbare Färbung zu geben.

Furfurol 0,01	Valeraldehyd 0,25	Isobutylalkohol 0,125
Isobutylaldehyd 0,125	Acetaldehyd 0,125	Heptylalkohol 0,5
Paraldehyd 0,125	Methylolaldehyd 0.5	Amylalkohol 0,5
Propionaldehyd 0,25	Acetolaldehyd 0,5	Amylacetat 0,25.
Oenanthaldehyd 0,25	Caprylalkohol 0,05	

2. Rosanilindisulfit. Das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Natriumdisulfit ist auf die Empfindlichkeit von grossem Einfluss. Bei wenig Säure färbt sich das Reagens auch mit reinem Alkohol, während ein starker Ueberschuss von Säure und Disulfit bewirkt, dass selbst $^1/_{1000}$ Aethylaldehyd keine Färbung giebt. Das beste Verhältniss ist: 30 cc einer Lösung von 1:1000 Fuchsin, 20 cc Natriumdisulfit von 34° B, 3 cc Schwefelsäure und 200 cc Wasser. Das Reagens muss sofort nach der Darstellung in dem Verhältniss von 4 cc auf 10 cc des zu prüfenden Alkohols angewandt werden. Die maximale Färbung tritt nach halbstündiger Digestion ein. Man kann im Liter Alkohol von 50% noch entdecken:

Aethyl-Oenanthylaldehyd und Acetat . . .	0,01 g
Valerylaldehyd	0,02 „
Propion-Isobutyraldehyd	0.05 „
Paraldehyd, Furfurol, Butylaldehyd u. Aceton	0,5 „

Alkohol mit Aether ist ohne Einwirkung auf das Reagens. Die Methode kann zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde nicht dienen, weil die Färbung dem Gehalte nicht proportional ist. Eine ungefähre Schätzung lässt sich jedoch auf kolorimetrischem Wege anstellen.

3. Anilinacetat. Dasselbe ist in saurer Lösung das specielle Reagens auf Furforol, auf die anderen Substanzen ist es ohne Einwirkung. Das beste Verhältniss ist 10 Tropfen Anilin und 2 cc Eisessig auf 10 cc Alkohol. Die stärkste Färbung tritt nach $^1/_2$ stündiger Digestion ein, ist aber sehr intensiv, so dass 1 mg und sogar noch 0,1 mg Furforol im Liter Alkohol noch deutlich erkannt werden kann.

4. Kaliumpermanganat. Setzt man 2—3 Tropfen $^1/_{1000}$ normaler Permanganatlösung zu 10 cc Alkohol, so erfordert es ungefähr 2 Minuten, bis die Reduction vollständig ist. Mit un-

reinem Alkohol ist die Reduction je nachdem etwas schneller, was sich jedoch für die Praxis nicht verwerthen lässt. Beim Arbeiten in saurer Lösung wird aber das Permanganat durch Lösungen von Paraldehyd, Isobutylaldehyd und Isobutylalkohol so rasch zersetzt, dass man die Substanzen erkennen kann. Die Reduction ist unabhängig von der Concentration des Alkohols und dem Grade der Säuerung der Flüssigkeit. Die Lösungen von Aethylaldehyd zu $^1/_{1000}$ besitzen keine augenblicklich reducirenden Eigenschaften.

Denaturirung des Spiritus von G. Lunge*). In einer unlängst erschienenen Abhandlung von A. W. Hofmann, G. Krämer und L. Loewenherz über die Denaturirung des Spiritus wurde die Angabe gemacht, die Schweiz habe das bisher gebrauchte Rohbenzol aufgegeben und durch das Pyridingemisch ersetzt. Demgegenüber bemerkt Lunge, der erst jüngst im Auftrage der Bundesbehörden in Gemeinschaft mit Gnehm und Schaffer die Denaturirungsfrage eingehend studirt hat, dass das in Deutschland übliche Denaturirungsgemisch von Holzgeist und Pyridinbasen von ihnen einstimmig verworfen sei. Es wurde ein Steinkohlentheeröl (nicht Petroleum) von ganz bestimmt festgestellten Eigenschaften, wie es übrigens mit Leichtigkeit in jeder beliebigen Menge zu beschaffen ist, vorgeschlagen.

Ueber die Bildung von schwefliger Säure bei der Gährung von B. Haas**). Verfasser beobachtete wiederholt, dass die Vergährung von Mosten verschiedener Trauben (Muskateller, Portugieser, Kadarka-Trauben u. a.) theilweise sehr träge verlief und schliesslich aufhörte, obgleich der Most noch unvergohrenen Zucker enthielt, während andere Proben derselben Moste eine normale Vergährung unter denselben Bedingungen zeigten. Als gährungshemmender Körper wurde schweflige Säure erkannt, deren Bildung sich dadurch erklärt, dass Sulfate, welche im Moste enthalten sind, bei der Gährung unter gewissen Bedingungen zu schwefliger Säure reducirt werden. Auch bei der Gährung des Zuckers durch Hefe in künstlichen Nährstofflösungen, welche 15 bis 20 % Rohrzucker und entsprechende Mengen von Weinsäure, Weinstein, Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumnitrat enthielten, konnte die Bildung von schwefliger Säure nachgewiesen werden, wenn nur wenig Hefe zugesetzt wurde. War jedoch der Hefezusatz ein bedeutender, so bildete sich keine Spur schwefliger Säure. Ebensowenig hat Haas bisher eine Bildung von SO_2 beobachtet, wenn der Most in Berührung mit den Hülsen vergähren gelassen wurde. Wie sich aus den Versuchen des Verfassers ergiebt, ist die Entstehung der schwefligen Säure nicht eine nothwendige Folge der Gährung, es lässt sich vielmehr über den Zusammenhang der Bildung der schwefligen Säure mit der Gährung folgender Satz aufstellen: Ist die Gährung bald nach ihrem

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 71.
**) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1889, 3, 241.

Beginne eine energische und der Verlauf derselben ein möglichst rascher, so entsteht keine schweflige Säure, ist hingegen die Intensität der Gährung eine geringe, so findet oft eine theilweise Reduction des vorhandenen Sulfates statt, und die Gährung wird durch die gebildete schweflige Säure noch mehr verlangsamt.

Wirkung von Licht auf Aether in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser von A. Richardson*). Nach den Untersuchungen von Richardson wurde in reinem Aether, welcher in Berührung mit feuchter Luft oder feuchtem Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt wurde, stets Wasserstoffsuperoxyd gebildet, nicht aber im Dunklen. Wurden Aether und feuchter Sauerstoff im Dunklen einer Temperatur von 75—88° ausgesetzt, so enthielt der Aether nach 4 Tagen beträchtliche Mengen H_2O_2. Aehnliche Resultate ergaben sich, wenn Aether und Sauerstoff 40 Stunden lang auf 60° erhitzt wurden. Auch fand sich Wasserstoffsuperoxyd im Aether, welcher bei 0° 4 Tage lang dem Lichte ausgesetzt gewesen war.

Dunstan u. Dymond**) fanden bei Versuchen bezüglich der *Wasserstoffsuperoxydbildung im Aether,* dass wirklich reiner, trockener oder feuchter Aether, selbst bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, bei Tages- oder elektrischem Lichte kein H_2O_2 bildet. Hingegen tritt die Bildung von H_2O_2 bei Aether ein, der nicht mit verdünnter Chromsäure gereinigt, oder wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser auf denselben einwirkt. Ueberdies entsteht Wasserstoffsuperoxyd beim langsamen Verbrennen des Aethers in Berührung mit Wasser.

Da, wie Poleck und Thümmel nachgewiesen, der Aether stets Vinylalkohol enthält, der durch Schütteln mit einer alkalischen Lösung von Quecksilberoxydchlorid als Vinylquecksilberoxydchlorid abgeschieden wird, so macht v. d. Burg***) Mittheilung von der *Unzulänglichkeit der Prüfungsmethode des Aethers nach der neuen Pharm. Nederl. III.* Nach dieser soll der durch Schütteln mit alkalischem Quecksilberoxydchlorid entstehende gelbe Niederschlag nicht verschwinden, als Beweis, dass zur Darstellung des Aethers kein methylirter Spiritus gedient hat. Die Anwesenheit von Vinylalkohol macht die genannte Vorschrift verwerflich.

Scholvien†) sprach in einem ausführlichem Vortrag, gehalten im Apothekerverein, Berlin 23. IX. 90, sich über das Verhalten der Schwefelsäure gegen Aether aus, veranlasst durch die Reinigungsmethode von Bromäthyl mit Schwefelsäure zur Entfernung des Aethers. Die Versuche von S. haben ergeben: Aether löst sich leicht und unter starker Erhitzung in Schwefelsäuere Es findet weder sofort noch bei längerem Stehen chemische Verbindung, also Bildung von Aethylschwefelsäure oder Schwefelsäure-

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1603.
**) Apoth. Zeit. 1890, V, 308.
***) Ned. Tijdschr. v. Pharm. 1890, 46,
†) Apotheker-Ztg. 1890, 5, 607,

diäthylester, statt. Der Aether lässt sich durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abscheiden. Bei lange andauerndem Erhitzen auf 100° (ca. 30 Stunden) einer Mischung von Aether mit Schwefelsäure entsteht viel Aethylschwefelsäure und wenig Schwefelsäureäthylester, bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung in Schwefeldioxyd, Aethylen und Wasser ein. Was nun die Entfernung des Aethers aus dem Bromäthyl anbetrifft, so giebt man nach dem der Firma Riedel ertheilten Patent das ätherhaltige Rohbromäthyl in ein kupfernes, mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenes und in einem Kühlfass stehendes Gefäss und lässt unter Umrühren langsam etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge conc. Schwefelsäure zufliessen.

J. König*) berichtet von einem *Aether*, welcher beim Verdunsten einen fremden, stechend riechenden Bestandtheil hinterliess, der beim weiteren Erhitzen heftigste Explosionen hervorrief. K. kann nicht sagen, ob der Aether auch Wasserstoffsuperoxyd oder Vinylalkohol enthalten hat, da der letzte Rest des Untersuchungsobjectes bei der Explosion verloren ging, empfiehlt aber folgende Vorsichtsmaassregeln: 1. Man verwende keinen stark wasserhaltigen und keinen H_2O_2-haltigen Aether von saurer Reaction, welcher beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt, besonders keinen Aether, welcher beim Verdunsten einen stechenden Geruch hinterlässt. 2. Man bewahre den Aether im Keller unter Lichtabschluss auf in kleineren, gut verschlossenen Gefässen.

Die Abschätzung von Aether nitrosus im Spiritus nitrico-aethereus von John C. Thresh**). Die Methode des Verfassers basirt auf der Bestimmung des Jods, welches durch die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoffsäure frei wird. Der störende Einfluss des atmosphärischen oder in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs wird dadurch vermieden, dass man den Process in einem mit Leuchtgas gefüllten Raume vornehmen lässt und mit Reagentien arbeitet, die frei von gelöstem Sauerstoffe sind. Ungefähr 1 g des zu untersuchenden Nitrits wird in 250 bis 300 cc Wasser gelöst, 1 g Jodkalium und 5 Tropfen Stärkeschleim hinzugefügt und das Ganze einige Minuten lang in einer Flasche gekocht. Hierauf wird diese durch einen Gummistopfen verschlossen, der zwei Oeffnungen hat. Durch die erste steckt man ein Glasrohr, das vermittelst eines Gummischlauches mit dem Gaskrahnen in Verbindung steht; nachdem dieser aufgedreht und das Gas einige Minuten lang durch die zweite Oeffnung des Stopfens ausgetreten ist, verschliesst man dieselbe durch einen Glasstab. Dann kühlt man die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser ab, entfernt den Glasstab und giesst vermittelst einer Pipette 5 cc verdünnter H_2SO_4 zu. Hier-

*) Die Landwirthschaftl. Versuchsstationen 37, 1—7.
**) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 752.

auf führt man das Mundstück einer mit einer Hyposulfitlösung von bestimmter Stärke gefüllten Bürette in die Oeffnung ein und lässt diese Lösung sorgfältig tropfenweise so lange zufliessen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Das so gefundene Jod entspricht der Menge, die durch die salpetrige Säure, plus der, die durch den freien Sauerstoff in der Hyposulfitlösung frei geworden ist. Wenn also es sich um sehr genaue Resultate handelt, so muss für letztere Mengen eine Correctur eintreten. Dies geschieht, indem man von jedem Cubikcentimeter der verbrauchten volumetrischen Lösung 0,01 cc abzieht, oder indem man 1 % vom gefundenen Nitrit streicht. Die so erhaltenen Resultate sind recht befriedigende. Zur Prüfung des Spiritus nitrico-aethereus muss das eben geschilderte Verfahren etwas modificirt werden. Man nimmt eine weithalsige Flasche von ca. 350 cc Inhalt, füllt in diese ungefähr 250 cc destillirtes Wasser, fügt 2 g KJ, einige Tropfen Stärkelösung und 10 cc verdünnter H_2SO_4 zu, schliesst sie mit einem Gummistopfen, der wie oben geschildert mit der Gasleitung in Verbindung steht, lässt dann das Gas 10 Minuten durchstreichen und verbrennt es am Ende der offenen Glasröhre, die die zweite Oeffnung des Gummipfropfens krönt. Jetzt löscht man die Flammen, füllt mit Hülfe einer Pipette, deren Ende hinreichend lang ist, um an den Boden des Glasgefässes zu reichen, 5 cc Spiritus nitrico-aethereus ein. Das Einfüllen mit der fest schliessenden Pipette soll ziemlich langsam geschehen, aber unter gleichzeitiger gelinder, rotatorischer Bewegung der gesammten Flasche. Hierauf dreht man den Gaskrahnen aus, zieht die inzwischen leer gewordene Pipette heraus und setzt schnell eine mit Hyposulfitlösung gefüllte Bürette ein und lässt die Flüssigkeit in die Flasche einlaufen. Jede heftige Agitation ist zu vermeiden, da sonst NO mit augenscheinlichem Aufbrausen entweicht und einen Verlust von Jod veranlasst. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten volumetrischen Lösung weniger 1 % entspricht 0,075 mg salpetrigsaurem Aether oder dem Verbrauch von 5 cc Spiritus nitrico-aethereus. Oder die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Hyposulfitlösung multiplicirt mit 0,15 giebt die Anzahl der Gramme von Aethylnitrit an, die in 100 cc Spiritus nitrico-aethereus enthalten sind. Die Correction von 1 % für den in der volumetrischen Lösung enthaltenen Sauerstoff kann vernachlässigt werden. Eine Gegenprobe mit reinem, frisch bereitetem Aethylnitrit, das mit Spiritus rectificatus verdünnt wurde, ergab, nach dem Verfahren Thresh und Allen*) geprüft, correspondirende Resultate. Thresh empfiehlt seine Methode zur Aufnahme in die Pharmakopöe und schlägt folgende Fassung vor: Von dem frisch bereiteten Spiritus nitrico-aethereus füllt man 100 grains in eine Flasche, die ca. 60 grains KJ und 3 Drachmen verdünnter H_2SO_4 in ungefähr 15 Unzen Wasser gelöst enthält,

*) Nach Allen wird der Spiritus mit KJ und verd. Schwefelsäure gemischt und das frei werdende NO gemessen.

aus welcher Lösung der freie O der Luft durch einen Gasstrom oder auf andere Weise entfernt wurde. Man erhält eine Lösung, die zu ihrer Entfernung mindestens 335 grains einer volumetrischen Lösung von Natrium hyposulforosum, welche ohne Zutritt der atmosphärischen Luft hinzuzufügen ist, verbraucht. Dieser Verbrauch entspricht einem Gehalt von 2,5 Gewichtstheilen Aethylnitrit in 100 Volumen Spiritus. Selbst nach längerer Zeit und auch dann sogar, wenn das Gefäss hie und da geöffnet worden ist, erfordert die Masse wenigstens noch 200 grains Hyposulfitlösung zur Entfärbung, damit einen Gehalt von 1,5 % anzeigend.

John Muter*) giebt eine *einfache Methode zur Erkennung von mit Methylalkohol dargestelltem Spiritus nitri dulcis.* Einige cc der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt man in einem Reagenzglas mit einem Stückchen Kaliumhydrat (so viel wie eine halbe Bohne) und lässt unter zeitweiligem Schütteln stehen, bis fast völlige Lösung erfolgt ist. Richtig bereiteter Spiritus nitri verliert dabei seinen Geruch nach Aethylnitrit vollkommen, ist nach ½ stündigem Stehen kaum blass strohgelb gefärbt und riecht lediglich nach reinem Weingeist. Mit Methylalkohol hergestellte Präparate dagegen werden durch Kali tiefgelb bis orangeroth gefärbt und besitzen nach Einwirkung von Kali den charakteristischen Methylalkoholgeruch. Zur weiteren Bestätigung der Gegenwart von Methylalkohol kann man 10 g Destillat aus dem mit Kali behandelten Präparate 48 Stunden mit einem Ueberschuss von Hübl'scher Jodlösung an einen dunklen Ort stellen. Aechtes Aethylnitrit absorbirt in dieser Zeit nach Autor niemals Jod, wohl aber mit Methylalkohol dargestellte Präparate, welche 0,4 bis 0,7 % Jod absorbirten, je nach der Qualität des Methylalkoholes.

c. Dreisäurige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_3$.

Louis Siebold**) bemerkt über die *Reinigung des Glycerins:* Um *Arsen* und *Schwefel* aus Glycerin zu entfernen, versetzt man es mit gut ausgewaschenem, frisch gefälltem Eisenhydroxyd, lässt bei mässiger Temperatur einige Zeit unter häufigem Umrühren stehen und filtrirt, was nicht so schwierig ist, als es bei der Zähigkeit der Flüssigkeit den Anschein hat. Das Filtrat ist frei von Arsen, Schwefel und Eisen und kann durch Eindampfen auf die gewünschte Concentration gebracht werden.

J. Lewkowitsch†) bemerkt, dass *Glycerin*, welches *Arsen* enthält, von letzterem durch Destillation nicht befreit werden kann, da der in der Lösung enthaltene Arsenigsäureglycerinäther bei 250° sich zersetzt und seine flüchtigen Zersetzungs-

*) Analyst 1890, 167, 48.
**) Pharm. Journ. and Transactions 1890, 1056, 241.
†) Pharm. Journ. and Transactions 1890, 1056. 239.

producte mit dem Glycerin übergehen*). Glycerin, welches bei der Wasserdampf- oder der Kalkverseifung gewonnen wird, ist meist frei von Arsen, dagegen enthält das bei der Schwefelsäureverseifung abfallende wegen der Unreinheit der Säure meist Arsen. Auch aus Seifenlaugen lässt sich bei Anwendung reiner Reagentien arsenfreies Glycerin bereiten. Höher siedende Verbindungen „Polyglycerole" werden durch Erhitzen des Glycerins auf 160° und Wägung des Rückstandes nach Abzug der Asche bestimmt. Die Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung auf organische Verunreinigungen ist zu scharf, und die Prüfung mit Silberlösung für sich ist genügend, um reducirende Substanzen im Glycerin nachzuweisen.

Ein Verfahren zur *Reinigung des Roh-Glycerins* vermittelst Zinkoxyd ist von Brunner**) beschrieben: Zu 1000 Th. rohen Glycerins giebt man 80 Th. wasserfreies Zinksulfat, erwärmt, lässt dann abkühlen und fügt 27 Th. trockenen Aetzkalk hinzu, worauf unter Druck filtrirt wird. An Stelle des Zinksulfats können auch die Sulfate von Magnesium, Aluminium, Eisen und Kupfer verwendet werden.

Bestimmung des *wasserfreien Glycerins in käuflichen Glycerinen* nach E. u. Ch. Deiss***). Das Verfahren beruht darauf, dass die Absorption von Wasser durch ein constantes Gewicht eines Gemisches aus Glycerin und reinem Phenol dem Concentrationsgrade des Glycerins proportional ist. Man giebt in einen Kolben von etwa 100 cc Inhalt genau 10 g des zu prüfenden Glycerins und 6 g reinen, krystallisirten, durch Erwärmen zuvor verflüssigten Phenols, mischt und lässt erkalten. Sodann giebt man aus einer engen Mohr'schen Bürette eine aus 50 g reinen, krystallisirten Phenols und 1000 g Wasser bereitete Lösung in einzelnen cc hinzu, bis eine milchweisse Trübung entsteht, welche beim Schütteln wieder verschwindet. Jetzt fügt man die Phenollösung tropfenweise unter Schütteln hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Bei reinem wasserfreien Glycerin sind bei 11° 21,40 cc der Phenollösung erforderlich und für je 1% Abnahme im Glyceringehalt braucht man bei derselben Temperatur 0,28 cc weniger. Für andere Temperaturen ändern sich diese Zahlen natürlich. Die Gegenwart von Extractivstoffen, Salzen und Farbstoffen beeinflusst das Ergebniss nicht.

Nach Filsinger†) giebt das *Acetinverfahren* bei der Prüfung des Rohglycerins auf Glyceringehalt zu hohe Werthe. Hierzu bemerkt Lewkowitsch††), dass theoretisch höchstens zu niedrige Werthe sich ergeben könnten, da möglicherweise die

*) Arsenhaltiges Glycerin lässt sich von Arsen durch Destillation über Calciumsulfhydrat befreien, wobei der Arsenigsäureglycerinäther unter Abspaltung von Schwefelarsen zerlegt wird. B.

**) Monde pharmaceutique, durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 610.

***) Chemiker Ztg. 1890, Rep. 14, 180.

†) Chemiker Ztg. 1890, 14, 197.

††) Journal of the Society of Chemical Industry 9, 479.

Aetherifikation eine gewisse Grenze erreicht. L. bemerkt weiter, dass Filsinger noch nicht den Beweis geführt hat, dass die nach der Permanganatmethode erhaltenen Zahlen zuverlässiger sind, und besonders dass keine Oxydation zu Kohlensäure dabei stattfindet. Da Filsinger nur 0,3 g Rohglycerin anwendet, sind kleine Fehler von grösserem Einflusse, als bei der Acetinmethode, bei welcher 1,5—2,0 g zur Untersuchung gelangen.

Die Prüfung des Handelsglycerins von J. H. Wainwright*). Der Umstand, dass auf rohes Glycerin nur ein Zoll von 2 Cents pro Pfund, auf gereinigtes, sei es destillirt oder nur raffinirt, ein solcher von 5 Cents in dem Gebiete der Vereinigten Staaten erhoben wird, lässt es wünschenswerth erscheinen, genaue Prüfungen zur Vorschrift des käuflichen Glycerins zu ermitteln, zumal Versuche gemacht zu werden scheinen, theilweise raffinirte Waare als Rohglycerin einzuschmuggeln. Zur Entscheidung der Frage, ob man ein Rohglycerin oder eine bereits gereinigte Waare vor sich hat, verfährt man zunächst folgendermaassen: Ein Muster von 10 g wird in einer vorher tarirten Porzellanschale verbrannt und der kohlige Rückstand gewogen. Destillirtes oder raffinirtes Glycerin darf nicht mehr wie 0,5 % kohligen Rückstand ergeben, nur höchst selten beträgt dieser mehr denn 0,5 %, über 1 % darf er nie hinausgehen. Derjenige des Rohglycerins beträgt dagegen oft 10 %! Die Ansicht von Sulman und Berry, dass erst eine Veraschung des kohligen Rückstandes darüber entscheiden könne, ob das Glycerin roh oder destillirt sei, ist irrig, denn da heut zu Tage ein grosser Theil des Glycerins durch directe Verseifung der Fette vermittelst Wasserdampf dargestellt wird, so können in solchem Präparate die Verunreinigungen lediglich nur organische sein, die mithin durch einen Veraschungsprocess sammt und sonders zerstört würden. Von anderen Prüfungsmethoden empfehlen sich die mit 2 %iger Silbernitratlösung und die mit wässeriger basischer Bleiacetatlösung, welch letztere man darstellt, indem man 10 g Bleiacetat, 8 g Bleiglätte und 500 g destillirtes Wasser kocht und dann filtrirt. Die Silbernitratprobe geschieht, indem man 5 cc Glycerin mit 20 cc destillirtem Wasser in einem weiten Reagenzrohr schüttelt und dann unter Umschütteln 5 cc Silbernitratlösung zugiesst und hierauf eine Stunde stehen lässt. In raffinirtem Glycerin tritt höchstens nach einiger Zeit eine dunkle Färkung ein unter leichter Reduction des Silbers, in rohem Glycerin dagegen haben wir, und in der Regel eine sofortige, Fällung zu verzeichnen, oft ist die Masse auch flockig. Die Farbe des Niederschlags variirt vom weissen bis zum schwarzen, je nachdem die Natur der Verunreinigungen ist. Bei der Bleiprobe giesst man in einem ebenfalls weiten Reagenzrohre gleiche Volumina Bleiacetatlösung, Glycerin und destillirtes Wasser zusammen, schüttelt um und lässt dann mindestens eine Stunde stehen. Raffinirtes Glycerin bleibt unver-

*) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 1889, XI, No. 8, 125.

ändert oder zeigt nur geringe Trübung oder winzigen, jedoch niemals einen flockigen Niederschlag, wenn die Versuchsprobe auch lange Zeit steht, im Rohglycerin zeigt derselbe sich immer mehr oder weniger. — Keine der erwähnten Proben soll man allein benutzen, erst wenn beide in ihren Hinweisen übereinstimmen, kann man bestimmt sagen, ob das Muster Rohglycerin ist oder nicht. Hinsichtlich anderer Prüfungsmethoden verweist Verfasser auf die schon erwähnten Arbeiten von Sulman und Berry (Analyst 11, 12 und 34, und Allen's Com. Org. Anal., 2d ed., Vol. 2, 292 et seq.).

Ueber die *Einwirkung von Schwefel auf Glycerin* von C. H. Keutgen*).

Prüfung des Glycerins. Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, dritte Ausgabe, welches seit 1. Januar 1891 in Kraft getreten, stellt an Glycerin folgende Anforderungen:

„1 cc Glycerin mit 1 cc Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit 3 Tropfen Silberlösung versetzt, soll innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung, noch eine Ausscheidung zeigen."

Auf diesen Passus erwiedern mehrere Glycerinfabrikanten **), dass ein den verschärften Reinheitsvorschriften entsprechendes Fabrikat im Grossen bis jetzt nicht zu erzielen sei.

E. Ritsert †) tritt der von Jaffé aufgestellten Behauptung, das *reines Glycerin* stets ammoniakalische Silberlösung reducire, wenn man genügend stark erhitzt, und somit die Anforderung der Pharm. III. nicht zu erreichen sei, gegenüber und stellt fest, dass genau nach Vorschrift dieser Prüfung der Pharm. III. verfahren, ein reines Glycerin nie Reduction geben wird.

Auch nach J. Lüttke ††) ist die bei der *Prüfung des Glycerins* mit ammoniakalischer Silberlösung in der Siedehitze eintretende Reduction eine Eigenschaft des Glycerins überhaupt und rührt nicht von etwa dem Glycerin anhaftenden Verunreinigungen her. Verf. erhielt nämlich bei längerem Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Glycerin und Silbernitrat ca. 53 % der berechneten Ausbeute an Glycolsäure. Da diese Umwandlung bereits in der Wärme des siedenden Wassers eintritt, so ist ein Glycerin nicht denkbar, welches die von Ritsert angegebene und von der Pharmakopöe verlangte Prüfung aushielte. Im Uebrigen ist es eine längst bekannte Thatsache, dass Glycerin mit Silberoxyd in alkalischer Lösung zu Glycolsäure und Ameisensäure zersetzt wird (Schmidt, Pharm. Chemie II. Aufl. p. 226). Ameisensäure konnte allerdings von Lüttke nicht nachgewiesen werden, doch wurde die Bildung von Glycolsäure zur Evidenz bewiesen.

---

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 1.
**) Apoth. Zeit. 1890, V, 586.
†) Pharm. Zeit. 1890, 35, 693.
††) Apoth. Zeit. V. 1890, 692.

H. Will*) bemerkt zur *Glycerinprüfung mit ammoniakalischer Silberlösung*, dass Erhitzen des Glycerins mit Ammoniak im kochenden Wasserbade bis zum Entweichen der ersten Ammoniakblasen bereits als Sieden aufzufassen sei, und dass er bei derartiger Ausführung der Prüfung probehaltige Muster gefunden habe, erhitzt man über der freien Flamme zu stark, dann hielten die Muster die Prüfung nicht mehr aus.

Zur Glycerinprüfung wird das von H. Will vorgeschlagene Verfahren, die ammoniakalische Glycerinmischung vor dem Zusatz der Silberlösung nicht über freiem Feuer, sondern auf dem Wasserbade bis zum Sieden zu erwärmen, von anderer Seite**) bestätigt, da in dieser Weise ausgeführte Proben den Anforderungen der Pharm. entsprachen, während dieselben über freiem Feuer zum Sieden erhitzt, sich nach Zusatz von Silbernitrat färbten.

W. Kinzel***) schlägt vor, die *Silberprobe des Glycerins* nach dem Arzneibuch in der Weise auszuführen, dass man in das Reagenzglas ein Thermometer einführt und vorsichtig über einem Drahtnetz erhitzt. Bestes Glycerin konnte bis auf 60° erhitzt werden, ohne dass während 5 Minuten und länger eine sichtbare Reduction eingetreten wäre. Beim Erhitzen auf 70 bis 75° dagegen färbten sich alle Glycerine mehr oder weniger.

d. Merkaptane.

Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional). Zur Darstellung desselben leitet man trockenes Chlorgas in ein Gemenge von Methyläthylketon und Aethylmercaptan, versetzt dann mit Wasser, hebt das sich abscheidende Oel ab, trocknet es über Chlorcalcium und reinigt es. Das so erhaltene bei 198 bis 203° unzersetzt siedende Oel versetzt man mit wässeriger, verdünnter Permanganatlösung unter etwas Säurezusatz, bis sich das Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt. Beim Aufkochen der Mischung krystallisirt das Diäthylsulfonmethyläthylmethan

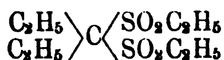


in bei 76° schmelzenden, silberglänzenden Blättchen aus. Die Darstellung des Präparates ist der Firma F. Bayer & Co. in Elberfeld patentirt (D. R. P. No. 49073) worden†).

Diäthylsulfondiäthylmethan (Tetronal). Nach dem Verfahren Baumann's††) (D. R. P. No. 49366) leitet man zur Darstellung dieses neuen Schlafmittels in eine mit Eis gekühlte Lösung von 14 kg Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan) und 10 kg Diäthyl-

*) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 612.
**) Apoth.-Zeitg. 1890, V. 621.
***) Pharm. Centralh. 1890, 31, 715.
†) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 683.
††) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 683

keton bis zur Sättigung trockenes Chlorgas ein. Die Reaction verläuft glatt und nach wenig Stunden kann das abgeschiedene ölförmige Mercaptol abgehoben werden. Es wird zunächst mit Natronlauge gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Im reinen Zustande siedet es bei 225 bis 230° und besitzt einen unangenehmen, stark ätherischen Geruch. Zur weiteren Umarbeitung versetzt man es mit 5 %iger Lösung von Kalium permanganicum und etwas Essigsäure, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Dann kocht man auf, filtrirt, engt das Filtrat ein, wodurch beim Erkalten das Diäthylsulfondiäthylmethan



sich dann in der Form silberglänzender Blättchen ausscheidet. Dieselben schmelzen bei 89°, sind vollständig geruch- und geschmacklos, lösen sich in kaltem Wasser nur wenig, sind aber in heissem, sowie in Aether, Alkohol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

Beiden Sulfonen, dem Trional und Tetronal, kommt eine ausgesprochen schlaferzeugende Wirkung, ebenso wie dem Sulfonal zu. Doch scheinen die beiden neuen Sulfone auch keine Vorzüge vor dem Sulfonal zu haben.

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde, Ketone und Substitute.

Methylal hat sich bei praktischen Versuchen als ein sehr geeignetes Extractionsmittel für Riechstoffe aus wohlriechenden Blüthen z. B. Veilchen bewährt*).

Ueber Acetum pyrolignosum rectificatum. Fr. Bellingrodt †) hat eine grössere Reihe von Proben von rohen und rectific. Holzessigen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Das von ihm verwendete Material stammte theils aus wohl renommirten Bezugsquellen, theils direct aus dem Apothekenbetriebe. Von 12 aus Apotheken entnommenen Proben konnten nur 3 als echte Destillate aus Holzessig bezeichnet werden, von 14 im Handel bezogenen Mustern erwies sich nur ein einziges als echt. Die übrigen 22 Untersuchungobjecte waren Gemische von 5—9 % rohem Holzessig und 95—91 % Essig oder aus 10—18 % rectific. Holzessig und 90—82 % Essig. Der Essigsäuregehalt stimmte so ziemlich mit den echten Destillaten überein, hingegen war der Gehalt an Kaliumpermanganat reducirenden Stoffen so gering, dass 10 cc einer Mischung aus 1 Theil Probe + 9 Theilen Wasser und der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure nur 2,8 bis 5,4 Kaliumpermanganatlösung entfärbten, während eine entsprechende Mischung von rectific. Holzessig 29 cc von genannter Lösung bis zur Entfärbung benöthigten. Verfasser bestätigt

*) Chemiker Ztg. 1890, 14, 1474.
†) Apoth.-Zeitung 1890, V, 38.

ferner die Vermuthung von Vulpius, dass unter den auf Kaliumpermanganat reducirend wirkenden Stoffen des Holzessigs in erster Linie wohl die im Anfange der Rectification übergehenden Antheile, also Aceton und Methylalkohol in Frage kämen. Da für die arzneiliche Verwendung in der Hauptsache der Essigsäuregehalt von geringer Bedeutung, wohl aber der Gehalt an Kaliumpermanganat entfärbenden empyreumatischen Stoffen von Wichtigkeit ist, so schlägt Bellingrodt zur Vermeidung von Falsificaten folgende Anforderungen an das Acetum pyrolign. rectif. vor:

„Gelbliche klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, die weder durch Baryumnitrat, noch sofort durch Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoff eine Trübung erleidet und nicht unter 5 % Essigsäure enthalten darf, 10 cc rectif. Holzessig müssen daher mindestens 8,4 cc Normal-Alkalilösung zur Sättigung erfordern. 10 cc einer aus 1 Theil rectif. Holzessig und 9 Theilen Wasser hergestellten Mischung mit 30 cc verd. Schwefelsäure versetzt, müssen 25 cc Kaliumpermanganat, das vorher abgemessen, auf einmal der Mischung zugesetzt, binnen 5 Minuten vollständig entfärben."

Der Schriftwechsel des Verfassers mit verschiedenen Fabrikanten, von denen er Proben bezogen, gab eine Erklärung für den oben erwähnten geringen Gehalt an empyreumatischen Stoffen, insofern als der Rohwaare in den Fabriken die Destillationsrückstände von reiner Essigsäure zugesetzt würden, die bei den geringen Anforderungen, welche im Allgemeinen an das Rohproduct gestellt würden, bei dessen Prüfung nicht ausschlaggebend seien.

G. Arends bemerkt zur Prüfung des *Acetum pyrolignosum Germ. III* *), dass eine sofortige Entfärbung der Permanganatlösung nie erfolgte, sondern nur Verfärbung, erst nach 24 Stunden und kräftigem Schütteln erfolgt völlige Entfärbung (?B.). A. stellte Versuche an mit frisch destillirtem Holzessig aus verschiedenen Bezugsquellen mit 4, 6, 8 und 10 % Essigsäuregehalt.

Brucker bemerkt hierzu **), dass die Entfärbung der Permanganatlösung nach einer guten Stunde erfolge.

Zum *Nachweis von Mineralsäuren im Essig* mischt man nach Balzer †) einige Tropfen Essig auf einem Teller mit einigen Tropfen *Methylviolettlösung*; die eintretende Färbung ist blau, wenn Salpetersäure, grün, sobald Schwefel- oder Salzsäure zugegen ist.

Ueber das Vorkommen von Nitraten im Schnellessig berichtet E. Holdermann ††). Bei der Untersuchung der Essigkufen, in welchen Essig dargestellt war, fand Verfasser, dass nitrathaltiger Essig stets durch neue Späne gebildet wurde, während die mit

---

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35. 778.
†) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35. 716.
††) Pharm. Centralh. 1889, 10, 713.

alten Spänen beschickten Kufen ein vollkommen nitratfreies Product lieferten. Einige vaporimetrische Alkoholbestimmungen in dem nitrathaltigen Essiggut zeigten, dass es nur noch Spuren von Alkohol enthielt und die Oxydation also vollkommen zu Ende geführt war. Darnach scheint es, dass bei der energischen Oxydation und dem Mangel an oxydationsfähigem Alkohol der Sauerstoff auf die in den frischen Spänen enthaltenen Eiweisskörper zersetzend eingewirkt und Spuren von Nitraten gebildet hat.

Auf die Anwendung der Trichloressigsäure in der physiologisch-chemischen Analyse macht unter Hinweis auf die früheren Mittheilungen von Rabe F. Obermayer*) aufmerksam. Dieselbe ist im Stande, Eiweisslösungen (Eier- und Serumalbumin) so vollständig zu fällen, dass im Filtrat Ferrocyankalium mit Essigsäure keine Fällung, Tannin nur eine leichte Trübung erzeugt, die sich bei tagelangem Stehen nicht absetzt. Es verbindet sich dabei das Albumin mit der Trichloressigsäure, so zwar, dass 100 g Albumin 26,8 g von der Säure in Anspruch nehmen. Auch Leimlösungen werden durch die Trichloressigsäure, und angeblich noch vollständiger, gefällt. Verfasser macht besonders noch darauf aufmerksam, dass durch die Anwendung der Trichloressigsäure eine Trennung des Leimes resp. Leimpeptons vom Albuminpepton möglich ist, indem die Verbindung der ersteren Körper mit der Trichloressigsäure im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, die des letzteren aber löslich ist.

Bezüglich der Identitätsreaction für *Liquor Ferri acetici* theilt Will**) mit, dass von den vielen Präparaten, welche ihm seit 5 Jahren zur Untersuchung vorgelegen hatten, keines sich beim Kochen unter Absetzen eines rothbraunen Niederschlages, den die Pharmakopoë verlange, zersetze, dass hingegen diese Reaction bei Anwesenheit von essigsaurem Alkali oder Ammon vor sich gehe. Da nach den früheren Darstellungsmethoden der Eisenacetatlösung, z. B. derjenigen der Pharm. Germ. I. dieses Präperat stets eine gewisse Menge von basischem Eisenoxydsulfat enthalten musste, welches durch Einwirken von verdünntem Ammoniak in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd entstand, so darf man wohl annehmen, dass durch den kleinen Gehalt an Ammonsalz früher stets die Abscheidung von basischem Eisenacetat in der Kochhitze erfolgte. Wird genanntes Präparat jedoch nach den Vorschriften der Pharm. Germ. II. oder III. bereitet, so kann die Bildung sowohl von basischem Salz als auch von Ammonsalz vermieden werden und tritt dann somit die von dem neuen Arzneibuche geforderte Zersetzung aus obigen Gründen nicht ein.

Behufs Prüfung auf Ferrosalz ist es nöthig zu der mit 5 Theilen Wasser verdünnten Eisenacetatlösung, nicht wie das

*) Aus Wiener med. Jahresb. 1889, 375 durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1890, 14, 254.

**) Apoth. Zeitg. 1890, V, 782.

Arzneibuch vorschreibt „etwas“ Salzsäure, sondern eine reichliche Menge von Salzsäure bis zur Aufhellung zuzugeben, da sonst auf nachherigem Zusatz von Ferricyankaliumlösung ein brauner Niederschlag sich bilden würde.

Den Essigsäuregehalt des Liquor Ferri acetici betreffend, ordnet das Arzneibuch an, nicht 5 g, wie bisher, sondern 5 cc des Liquors, also merklich mehr mit 10 cc Normalkalilauge zu ersetzen, ohne dass das Filtrat mit Schwefelwasserstoff reagiere. Ein Präparat aber von 1,087 spec. Gew. hält diese Cubikcentimeterprobe nicht aus und giebt ein eisenhaltiges Filtrat, da schon bei Anwendung von 5 g ziemlich genau die Grenze erreicht ist und überdies noch geringe Schwankungen von Essigsäure und Eisengehalte des Präparates gestattet sind.

Th. Salzer*) behauptet, dass *Trichloressigsäure* beim Erwärmen mit Natriumcarbonat nur unter besonderen Verhältnissen Chloroform neben Kohlensäure liefere, und dass die Reaction bei der Prüfung nach Pharm. III. meist ausbliebe. Dahingegen könne die Trichloressigsäure leicht mit Chlorhydrat verunreinigt sein, in Folge dessen solche Säure stets beim Erhitzen mit Soda Chloroform liefere.

Nach Langkopf**) wird aus *Trichloressigsäure* durch Natriumcarbonat nur dann Chloroform in durch den Geruch wahrnehmbarer Menge erhalten, wenn die Zersetzung der Säure in neutraler oder ganz schwach alkalischer Lösung durch längeres Kochen bewirkt wird. Als gutes Unterscheidungsmerkmal zwischen *Trichloressigsäure* und *Monochloressigsäure* eignet sich die Thatsache, dass 1,0 g Trichloressigsäure 6,11 cc Normal-Kalilösung, 1,0 g Monochloressigsäure dagegen 10,58 cc zur Sättigung erfordern.

Th. Salzer†) hat bei Prüfung der *Trichloressigsäure* mit Natriumcarbonatlösung auch dann keinen Chloroformgeruch erhalten, sobald er das von Langkopf vorgeschlagene Verfahren einschlug. Betreff der Identitätsprüfung auf Grund des Sättigungsvermögens der Säure bemerkt S., dass die Säure über Schwefelsäure auszutrocknen sei, da hierbei jedoch nicht nur Wasser, sondern auch Säure verloren gehe, so sei ein Quantum der Säure einige Tage über Schwefelsäure auszutrocknen und dann hiervon ein durch Rückwägung zu bestimmendes Quantum mit Wasser verdünnt zu titriren. Nach S. ist zum Identitätsbeweis der Trichlorescigsäure Folgendes zu verlangen: 1,0 g wasserfreie Trichloressigsäure bedarf zur Sättigung nicht mehr als 6,1 cc Normallauge; es darf weder durch eine auftretende Trübung noch durch Geruch die Bildung von Chloroform bemerkbar werden, wenn noch etwas Alkali im Ueberschuss zugefügt wird (Chlorhydrat).

---

*) Pharm. Ztg. 1890. 35, 544.
**) Pharm. Ztg. 1890. 35. 561.
†) Pharm Ztg. 1890. 35, 626.

Fischer*) hat zur Lösung der Frage, ob beim Kochen von *Trichloressigsäure* mit Natriumcarbonatlösung oder mit Natronlauge Chloroform entsteht Versuche im Grossen angestellt und festgestellt: I. Wird Trichloressigsäure in wässeriger Lösung mit geringem Ueberschuss von Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt, so erfolgt langsame Spaltung unter Bildung von Chloroform. II. Dasselbe bewirkt Natronlauge. Die Spaltung ist eine sehr langsame. Wird eine wässerige Lösung der Trichloressigsäure für sich der Destillation unterworfen, so erfolgt dieselbe Spaltung, aber noch langsamer. Da die Spaltung sehr langsam erfolgt, so muss bei der Prüfung im Reagensgläschen lange gekocht werden, bei fortwährender sorgfältiger Prüfung der Dämpfe auf Chloroformgeruch.

Julius Weiss**) berichtet über *α- und β-Homobetaïn.* Das α-Homobetaïn wurde erhalten durch Lösen eines Mol. Alanin in überschüssiger concentrirter Kalilauge, Zufügen von etwas mehr wie 3 Mol. Jodmethyl und soviel Holzgeist, dass eine klare Flüssigkeit entstand. Sobald die anfangs stark alkalische Reaction beim Stehen in eine saure übergegangen war, wurde starke Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugefügt und dies so oft wiederholt, bis auch nach Zusatz von Jodmethyl die alkalische Reaction nicht mehr aufgehoben wurde. Das Reactionsgemisch wurde schliesslich mit HJ neutralisirt, der Holzgeist abdestillirt, der sirupartige Rückstand mit Wasser versetzt und die filtrirte Lösung mit Jodjodkalium im Ueberschuss gefällt. Nachdem die anfangs ölige Masse krystallinisch erstarrt war, wurde sie mit wenig Wasser gewaschen, zwischen Thonplatten gepresst, in verdünntem Weingeist gelöst und zur Ueberführung des Perjodids in das Jodid mit H_2S behandelt, aus der filtrirten und eingedampften Lösung krystallisirte über Schwefelsäure das Jodid, das durch AgCl in das Chlorid und dieses schliesslich durch $PtCl_4$ und $AuCl_3$ in das Platinchloriddoppelsalz resp. Golddoppelsalz übergeführt wurde. Die so erhaltenen α-Homobetaïnverbindungen stimmten mit den von Brühl für das α-Homobetaïn ermittelten Eigenschaften überein.

Zur Darstellung von *β-Homobetaïn* wurde β-Jodpropionsäure mit wässeriger 33 % Trimethylaminlösung im Ueberschuss 6 St. lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde alsdann abgedampft und die nach dem Erkalten erhaltene ziemlich luftbeständige Krystallmasse unter den bei α-Homobetaïn angegebenen Bedingungen mit AgCl zunächst in das Chlorid und weiterhin in das Platindoppelsalz übergeführt, das sich als ein orangerothes, krystallinisches Pulver ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Versuche, das β-Homobetaïn durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureäther auf

*) Pharm. Ztg. 1890. 35, 661.
**) Arch. d. Pharm. 1890. 228, 186.

Trimethylamin zu erhalten, lieferten kein befriedigendes Ergebniss, ob die Analyse des Platindoppelsalzes nur annähernde Resultate ergab.

Zur *Seifenuntersuchung* empfiehlt J. Pinette*) folgendes vereinfachtes Verfahren: 2 g Seife werden in säurefreiem Alkohol durch Kochen gelöst. Bleibt etwas ungelöst, so wird filtrirt und der Rückstand weiter untersucht. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn versetzt; tritt eine Röthung ein; so wird mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure das freie Alkali bestimmt. Die neutralisirte Flüssigkeit wird mit Wasser auf etwa 80 cc verdünnt und in eine etwa 230 cc fassende, bis zu 200 cc in $^1/_2$ cc getheilte Bürette übergeführt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit auf Zimmertemperatur setzt man genau 10 cc Normalschwefelsäure und von einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Petroläther bis fast zum obersten Theilstriche hinzu. Sodann wird die Bürette mit dem angefeuchteten Glasstöpsel gut verschlossen, fest zugebunden und bis zur völligen Lösung der freien Fettsäure tüchtig hin- und hergeschwenkt. Nachdem die Bürette einige Zeit der Ruhe überlassen, liest man den Stand der wässerigen Lösung und den der Aetherpetrolätherlösung ab. Zur Bestimmung der Fettsäure pipettirt man 25 cc der letzteren Lösung in ein Wägegläschen ab, verdunstet, trocknet und wägt die Fettsäuren. Zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Alkalis lässt man die saure wässerige Lösung durch den Bürettenhahn ab, pipettirt 25 cc davon ab und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge den Ueberschuss von Schwefelsäure zurück.

J. Biel**) theilt die Resultate der *Analysen von vier Proben Marseiller Seife* (Sapo hispan. alb.) mit. Diese waren von normalem Aussehen und Geruch; der Wassergehalt betrug durchschnittlich 30—37 %; die Reaction war neutral, und Beimengungen nicht vorhanden. Der Schmelzpunkt der durch Säuren abgeschiedenen Fettsäuren lag bei No. 1 und 2 bei 26,6° C., bei No. 3 bei 25,8° C., bei No. 4 bei 24,8° C. Diese kleinen Differenzen gaben an und für sich zu keinem Misstrauen Anlass; indes war das Aussehen der abgeschiedenen Fettsäuren nach 24 Stunden wesentlich von einander verschieden. No. 1 und 2 waren nach dieser Zeit bei Zimmertemperatur noch gleich klar wie Provenceröl, nur vereinzelte weisse Körnchen absetzend, dagegen waren bei No. 4 fast gar keine flüssigen Theile bemerkbar, sie war weiss und ziemlich fest geworden; No. 3 stand im Aussehen zwischen beiden.

Zur Identificirung der Fettsäuren wurden die Hübl'sche Jodadditionsmethode und die Bestimmung der Verseifungszahl angewandt.

---

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1441.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 39, 83.

Die Jodadditionsmethode ergab bei

No. 1: . . 0,5446	verbrauchen	20,60	Jodlösung	=	84,8	Jod
No. 2: . . 0,7325	„	29,15	„	=	88,9	„
No. 3: . . 0,6050	„	20,3	„	=	75,0	„
No. 4: . . 1,5641	„	6,54	„	=	9,85	„

Die erhaltenen Verseifungszahlen sind folgende:

No. 1	192,0
No. 2	194,3
No. 3	181,0
No. 4	258,7

Demnach sind No. 1 und 2 reine Olivenölseifen, No. 3 wahrscheinlich Olivenkernölseife, No. 4 entschieden Palmkernölseife. Die Verseifungszahl des Palmkernöls fand Biel zu 258, was mit der Analyse No. 4 = 258,7 sehr gut übereinstimmt. Bei einer noch nachträglich analysirten Marseiller Seife ergab sich die Jodzahl 44 und die Verseifungszahl 233,3. Die Seife bestand demnach aus 60 % Palmkernölseife und 40 % Olivenölseife.

Zur Fettbestimmung in Seifen empfiehlt Max Saupe*) die aus Seifen abgeschiedenen Fettsäuren nicht mit einer gewogenen Menge Wachs zusammenzuschmelzen und dann zu wiegen, sondern 2 g der feingeschabten (aus dem Innern entnommenen) Seife in einem Schüttelcylinder mit gut schliessendem Stopfen in 50 cc Wasser zu lösen, 5 cc verdünnte Schwefelsäure und 54 cc wasserhaltigen Aether hinzuzufügen und zu schütteln, bis die Lösung der Fettsäuren erfolgt ist, was sehr rasch vor sich geht. Von der klar abgesetzten ätherischen Fettlösung werden mittels einer Pipette 20 cc in ein tarirtes Bechergläschen gebracht und der Aether in der Weise verdunstet, dass man das Gläschen oben auf einen Trockenschrank setzt, der auf etwa 100° geheizt ist, um das Condensiren von Wasser zu verhüten, welches nur sehr schwierig wieder zu entfernen ist. Das Gläschen wird nun gewogen und die Gewichtszunahme auf Procente verrechnet (= mit 125 multiplicirt). Die mitgetheilten Beleganalysen weisen ganz befriedigende Resultate auf.

Sapo medicatus. Bei Prüfung auf Alkali mit Phenolphtaleïnlösung (Germ. III.) empfiehlt v. Kunitzki**), zur Lösung der Seife Spiritus von bestimmtem spec. Gew. vorzuschreiben. Spiritus von spec. Gew. 0,834 löst auch genügende Spuren von Alkalicarbonat, sodass Reaction mit Phenolphtaleïnlösung erfolgt, Spiritus von 0,830—0,833 löst keine durch obiges Reagens nachweisbare Spuren Alkalicarbonat. Bei Anwendung von Alkohol absolut. lässt sich Aetzkali nachweisen, ohne durch Carbonat beirrt zu werden.

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 314.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.

f. Säuren der Formeln $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n-2}O_5$, $C_nH_{2n-2}O_6$ etc.

Weinsäure. E. Dieterich*) berichtet über eine nach salpetriger Säure riechende Weinsäure, welche Kozsonjay beobachtete. Die Weinsäure war durch Natriumnitrat verunreinigt. Mehrfach besassen auch Mustersendungen von Weinsäure deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff; derselbe rührte von der Einwirkung der Säure auf Ultramarinpapier her, mit dem die Schachteln ausgeklebt waren, um die Säure auf blauem Grund weisser erscheinen zu lassen.

Ueber eine sehr empfindliche *Weinsäurereaction* berichtet M. Ed. Mohler**). Als Reagens dient eine kalte Lösung von 1,0 g Resorcin pur. in 100 g Acid. sulf. pur (66° B). Einige Krystalle von Acid. tartari (0,1 mg genügt) mit dieser Lösung auf 50—55° C. erwärmt geben eine lebhafte violette Färbung. Bei Gegenwart von organischen Verbindungen, die sich leicht mit H_2SO_4 schwärzen (Zucker, Gummi, Extractstoffe etc.) empfiehlt sich die Zerstörung derselben mit Acid. nitric. Letztere muss jedoch vollständig verjagt werden, da sonst noch anwesende Acid. nitric. mit Resorcin Blaufärbung giebt.

C. van Senns***) fand in einem *Weinstein* Phosphorsäure (bis 0,15 %) und Thonerde, auf welche Verunreinigungen bisher nicht aufmerksam gemacht wurde.

Lampert & Co.†) bemerken zur *Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien, dass in mit Alaun oder Aluminiumsulfat versetzter Weinsäure* bei der Analyse stets zu niedrige Resultate für Weinsäure erhalten wurden, es gelang sogar, durch entsprechenden Alaunzusatz zur Weinsäure, scheinbar gar keine Weinsäure mehr zu finden, so dass die Weinsäure für die Bestimmung latent wurde.

J. Tóth††) hat die Methode der *Weinsäurebestimmung in den weinsäurehaltigen Materialien* der verschiedenen Autoren geprüft und gefunden, dass die von Lorenz die beste ist.

Ein von Boessneck angegebenes Verfahren, welches davon ausgeht, dass ein Molekül Weinstein ein halbes Molekül Antimonoxyd zu lösen vermag, wonach man also Weinhefe mit überschüssigem Sb_2O_3 zu kochen und im Filtrate das gelöste Oxyd zu bestimmen hätte, hat T. auch geprüft und gefunden, dass dies zu keinem befriedigenden Resultate führt.

J. Wolfmann†††) macht darauf aufmerksam, dass nach seinen Erfahrungen *Weinsäuretitrationen*, besonders in stark gefärbten Weinsteinlösungen, mit Lackmustinctur nie genau sind.

---

*) Helfenb. Annal. 1889, 12.
**) Aus Bullet. Société Chimique d. Apoth.-Ztg. 1890, 5, 783.
***) Nieuw. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxik. 1889, 303.
†) Chemiker-Ztg. 1890, 14, 903.
††) Chem.-Ztg. 1890, 14, 63—64.
†††) Chem.-Ztg. 1890, 14, 220.

Tüpfelanalyse auf Lackmuspapierstreifen ist am genauesten. Derselbe versuchte durch Titration der Weinsäure der Weinsteinlösungen mit Kaliumpermanganat eine schnelle Methode zu finden, aber erfolglos. Die beim Weinstein noch immer vorhandenen organischen Substanzen scheinen das zu verhindern.

Ueber das Vorkommen und die quantitative Bestimmung der Citronensäure in Früchten, sowie über die Abscheidung der Aepfelsäure von Edo Claassen*). Zur Abscheidung der Citronensäure aus Früchten zerstampft man sie, rührt den Brei mit heissem Wasser an und versetzt allmälig mit Kalkmilch im geringen Ueberschuss. Hierauf übersättigt man schwach mit Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, erwärmt das Filtrat gelinde mit überschüssigem Ammon, bis die ausgeschiedenen Flocken sich abgesetzt haben, filtrirt diese ab und dampft die Flüssigkeit zur völligen Trockne ein. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser unter Ammonzusatz übergossen, der ungelöst bleibende Theil, das Calciumcitrat, auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser werden, zur Gewinnung etwa noch vorhandener geringer Mengen Calciumcitrat, eingedampft und wie vorhin behandelt. Zur quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure zieht man eine grössere Menge der Früchte mit heissem Wasser aus, setzt nach dem Filtriren Ammon in geringem Ueberschuss zu und filtrirt nochmals. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft, der feingeriebene Rückstand mit ammonhaltigem, absolutem Alkohol befeuchtet und nach 24stündigem Stehen mit absolutem Alkohol erschöpft. Diesen Auszug fällt man mit einer gerade hinreichenden Menge alkoholischer Bleiacetatlösung, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Alkohol aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 110° C. Das erhaltene Bleimalat, mit 0,2925 multiplicirt, giebt die vorhandene Menge wasserfreier Aepfelsäure an. Sollte das so erhaltene Bleimalat nicht rein sein, so vertheilt man es in Wasser, zersetzt durch Schwefelwasserstoff, dampft zum Sirup ein, löst in Alkohol, filtrirt, verdunstet letzteren, löst in Wasser, neutralisirt genau mit Ammon, filtrirt wenn nöthig, nochmals, fällt mit Bleiacetat in möglichst geringem Ueberschuss und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Ueber die *Trennung der Citronensäure von Aepfelsäure* von E. Claassen siehe S. 55.

Im Anschluss an die daselbst geschilderten Versuche empfiehlt E. Claassen**) noch folgende Methode zur *quantitativen Bestimmung der Citronensäure in Pflanzentheilen:* Man zieht die betreffenden Pflanzentheile mit Ammoncarbonat- und ammonhaltigem Wasser aus, dampft etwas ein und fällt mit Bleiacetat. Der trockene Niederschlag wird mit starkem Alkohol ausgekocht, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; nach dem Filtriren wird der Niederschlag ausgewaschen, und Filtrat

*) Amer. Rundsch. 1890, 8, 107.

**) Amer. Pharm. Rundschau 1890, 8, 59.

nebst Waschwasser zum dünnen Sirup eingedampft. Diesen versetzt man mit Chlorammonium, überschüssigem Ammon und Chlorcalcium, sowie dem dreifachen Volumen Alkohol, wäscht den entstandenen Niederschlag mit einer Mischung von Alkohol und Wasser (3 : 1) aus, löst ihn, nach dem Verjagen des Alkohols, durch Austrocknen in heisser, stark verdünnter Salzsäure und filtrirt nach dem Erkalten. Diesem Filtrat setzt man überschüssiges Ammon zu, filtrirt wieder, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, nimmt den Rückstand in ammonhaltigem, siedendem Wasser auf, filtrirt sogleich durch ein gewogenes Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filtrat aber wird nochmals dem Eintrocknen etc. unterworfen, um vielleicht noch vorhandene kleine Antheile zu gewinnen, welche dann auf einem kleinen Filter gesammelt werden. Sollte das auf den Filtern befindliche Calciumcitrat noch nicht rein sein, so löst man es in der nothwendigen Menge sehr verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure, setzt der kalten, wenn nöthig filtrirten Flüssigkeit Ammon im Ueberschuss zu, filtrirt wieder, dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein und verfährt weiter, wie oben besprochen wurde.

Ueber citronsaures Antimonyl-Kalium. E. Schmidt stellt auf Grund einer Reihe von Analysen die von Thaulow (Annalen d. Chemie 27, p. 334) für das citronensaure Antimonyl-Kalium aufgestellten Formeln: $C_6H_5K_3O_7 + C_6H_5SbO_7 + 2^1/_2H_2O$ für das Salz in lufttrockenem Zustande und $C_6H_5K_3O_7 + C_6H_5SbO_7$ für das bei 190° getrocknete Salz in Frage und schlägt die Formel $C_6H_5K_3O_7 + C_6H_5(SbO)O_7 + H_2O$ vor. Diese Formel verlangt 2,76 % H_2O, 17,97 % K und 20,88 % SbO. Das Mittel der im Laboratorium von Schmidt ausgeführten Analysen ergiebt: H_2O = 2,59 %, K = 17,78 %, Ka = 20,72 % SbO. Der von Thaulow anscheinend auf $2^1/_2$ Mol. stimmende Wassergehalt des Salzes findet in dem Umstande eine Erklärung, dass beim Erhitzen der Citrate auf 190° dieselben in Aconitate verwandelt werden und vielleicht auch das Antimonylcitrat $C_6H_7(SbO)O_7$ in Antimoncitrat $C_6H_5SbO_7$, bezüglich in Antimonaconitat $C_6H_3SbO_6$, wenigstens zum Theil übergeht.

Ferrum citricum oxydatum giebt nach H. Warnecke**) mit Kaliumferrocyanid eine tiefblaue Färbung, Fällung erst nach Zusatz von Salzsäure. Ein Zusatz von Salzsäure sei noch zu empfehlen bei der Prüfung des Ferricitrats auf Ferrocitrat mittels Kaliumferricyanid.

Ueber ein krystallisirtes Ferrum phosphoricum cum Ammonio citrico von M. Lecerf***). Das Präparat, ein blaues, schwach grünliches, krystallinisches Pulver, ist in kaltem Wasser löslich, sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

*) Apoth.-Zeit. 1890, V, p. 8.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 784.
***) Répert. de Pharm. durch Journ. de Pharm. et de Chim. 1869, XX, 353.

Dem Einflusse der Luft überlassen, oxydirt sich das Salz rasch und nimmt eine bräunliche Färbung an, die nach und nach immer dunkler wird, je weiter die Oxydation fortschreitet.

Zur Darstellung des Salzes versetzt man eine Ferrosulfatlösung mit einem Ueberschuss von Natriumphosphat, der hierbei entstehende Niederschlag wird gut ausgewaschen und 4—5 Tage lang mit einer concentrirten Lösung von Ammonium citricum bei einer Temperatur von 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgegossen, von neuem Ammoniumcitratlösung aufgegossen und die Dekantation so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach grünliche Färbung angenommen hat. Der Niederschlag hat nun seine blaue Farbe völlig verloren und ist weiss geworden, er wird auf ein Filter gebracht, rasch mit etwas destillirtem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

g. Aether organischer Säuren (Fette).

Eine genaue Beschreibung zur *Untersuchung der in den Apotheken gebräuchlichen Fette und Oele* giebt Leo Lichtenstein*).

F. Brüche**) prüfte die von Schweissinger und Reuter gemachte Annahme, dass bei der *Hübl'schen Jodadditionsmethode* die Zeit der Einwirkung der Jodlösung von Einfluss auf die Jodzahl sein könne, auf ihre Richtigkeit und fand, dass bei Behandlung von Oliven- und Aprikosenöl mit Jodlösung in den ersten Stunden allerdings noch eine geringe Zunahme der Jodzahl stattfindet, dass jedoch nach 24stündigem Einwirken die Jodzahl constant bleibt.

Gegen die Angabe von Lewkowitsch, dass die *Methode von Benedikt und Ulzer zur Bestimmung der Oxyfettsäuren* werthlos sei, verwahrt sich R. Benedikt***). Er nimmt an, dass L. mit unreinem Essigsäureanhydrid gearbeitet hat und die Fettsäuren nicht genügend mit Wasser ausgekocht waren. B. schreibt ein 4maliges Auskochen mit 500—600 cc Wasser vor, wobei das Kochen 1/2 Stunde lang fortzusetzen ist. 2—3 g der acetylirten Fettsäuren werden in Weingeist gelöst und zur Bestimmung der Säurezahl nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Natronlauge titrirt. Man liest die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab, lässt noch die doppelte Menge Natronlauge zufliessen, erhitzt auf dem Wasserbad und titrirt mit Salzsäure zurück. Bei den Acetylsäurezahlen solcher Oele, welche Oxyfettsäuren enthalten, und nur solcher, wird allerdings die Acetylsäurezahl meist niedriger gefunden, als der Theorie entspricht.

---

*) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 289.
**) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 493.
***) Chemiker-Ztg. 1890, 14, 835.

Ricinusöl hat z. B.	Gefunden:	Berechnet:
Acetylsäurezahl	142,8	165
Acetylverseifungszahl	296,2	330
Acetylzahl	153,4	165

Die Verseifungszahl der nicht acetylirten Säuren ist 177,4, es findet somit eine Erniedrigung der Säurezahl um 177,4—142,8 = 34,6 statt, welche durch die Erhöhung des Molekulargewichtes in Folge des Eintritts der Acetylgruppe nicht vollständig gedeckt wird, wie die obigen für reine Acetylricinusölsäure berechneten Zahlen beweisen. Zur quantitativen Bestimmung des Ricinusöls in Fettgemischen erscheint dies gleichgültig, da die empirisch ermittelte Acetylzahl für reines Ricinusöl in Rechnung gezogen wird. Will man hingegen den Oxyfettsäuregehalt einer Mischung bestimmen, so könnten bei Befolgung der bisherigen Berechnungsweise möglicherweise nicht unbeträchtliche Fehler entstehen. Die Annahme liegt nahe, dass das starke Herabgehen der Säurezahl in der Bildung von inneren Anhydriden liegt, welche nur laktonartiger Natur sein können. Eine Mischung von viel Acetyloxyfettsäure mit wenig Anhydrid wird aber nahezu dieselbe Acetylzahl liefern wie die reine Acetyloxysäure, da die Zahlen für beide Verbindungen selbst nicht allzuweit differiren. Acetylricinusölsäure und Ricinusölsäureanhydrid geben z. B. folgende Zahlen:

	Acetylricinusölsäure	Anhydrid
Säurezahl	165,0	0
Verseifungszahl	330,0	200,3
Acetylzahl	165,0	200,3

Aus der berechneten (165) und der oben gefundenen (142,8) Acetylsäurezahl des Ricinusöles findet man, dass demnach ca. 15 % der Ricinusölsäure der Acetylirung entgangen und anhydrisirt worden sind.

Eine Mischung von 85 Th. Acetylricinussöläure und 15 Th. Ricinusölsäureanhydrid hätte die Acetylzahl:

$$\frac{85}{100} \cdot 165 + \frac{15}{100} \cdot 200 = 170{,}25,$$

reine Acetylricinusölsäure die Acetylzahl 165. Der Fehler der Berechnung würde demnach 3,2 % von dem Gehalte des Fettes an Ricinusölsäure betragen, eine Differenz, welche bei Fettanalysen gewiss zulässig ist. Nimmt man die Anhydridbildung als erwiesen an, so kann die Menge des Anhydrids übrigens aus der Acetylzahl und Acetylsäurezahl erschlossen und mit in Rechnung gezogen werden, so dass auch diese Differenz vollständig verschwindet. Der Oxyfettsäuregehalt eines Fettsäuregemisches lässt sich nach der Formel:

$$X = \frac{100\,c\,M}{56100 - 42\,c}$$

oder der Theorie nach durch

$$X = \frac{100\,M(v_2 - v_1)}{561000 - 42\,v_2}$$

berechnen, wobei M. das Molekulargewicht der nicht acetylirten Fettsäure, c die Acetylzahl, v_1 die Säurezahl der nicht acetylirten Fettsäure, (welche gleich ist der Verseifungszahl) und v_2 die Acetylverseifungszahl ist. Die nach beiden Formeln erhaltenen Resultate stimmen indess nicht sonderlich überein.

B. Wachtel*) prüfte die *Methode der Bestimmung des Oxyfettsäuregehaltes eines Fettes* nach Benedikt und Ulzer an technischer Stearinsäure und technischer Olsäure und fand für erstere die Acetylsäurezahl 201,8, die Acetylverseifungszahl 201,5 und die Acetylzahl 0; für letztere die Acetylsäurezahl 199,0, die Acetylverseifungszahl 205,2 und die Acetylzahl 6,2. Die Oelsäure war schon zum Theil oxidirt; im Uebrigen findet W. die Angaben von Benedikt und Ulzer bestätigt. W. legt sich ferner die Frage vor, ob Langbein, der in altem Fett, und Bondzynski und Rufi, welche im Butterfett Oxyfettsäuren entdeckt haben wollten, ähnliche Fehler wie Lewkowitsch gemacht haben. W. bestätigt die Angaben Langbeins, während er bei einer Butterprobe nur geringe Mengen Oxyfettsäuren fand, wie folgende analytische Daten lehren: Ein mindestens 15 Jahre alter Rindertalg lieferte die Acetyl-S.-Z. 188,4, die Acetyl-V.-Z. 242,1 und die Acetylzahl 53,7; 28 Jahre altes Hirschfett die S.-Z. 64,7, die V.-Z. 233,1, die V.-Z. der Fettsäuren 213,9, die Reichert-Meissl'sche Zahl 8,0, die Acetyls.-Z. 198,0, die Acetyl-V.-Z. 238,1 und die Acetylzahl 40,1. Butterfett ergab die Acetyl-S.-Z. 210,6, die Acetyl-V.-Z. 220,2 und die Acetylzahl 9,6.

J. Lewkowitsch**) bemerkt betreffs der *Acetylfettbestimmungsmethode*, dass er sich die Berichte Benedikts, der bei Bestimmung der Acetylzahl hydroxylirter Säuren immer constante Zahlen erhalten hat, dadurch erklärte, dass bei den zur Anwendung kommenden immer gleichen Menge Alkohol und Wasser die Hydrolyse der dabei entstehenden Anhydride immer bis zu dem gleichen Stadium fortschritt; nur der Grad der Hydrolyse der Anhydride wird durch die Benedikt'sche Säurezahl angegeben. Eine genau nach der Benedikt'schen Methode ausgeführte Bestimmung der Acetyl- und Säurezahl bei Dihydroxystearinsäure führte zu dem unmöglichen Resultate, dass die Säure ausser der Carboxylgruppe drei Hydroxylgruppen enthält.

Die Bestimmung der Acetylzahl kann nur die Bedeutung haben, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen überhaupt anzuzeigen, im Falle die Differenz zwischen der Säurezahl der ursprünglichen Fettsäuren und der Verseifungszahl der acetylirten Fettsäuren gross genug ist, um nicht auf Fehlerquellen zurückgeführt werden zu können. Sind Hydroxylgruppen vorhanden,

*) Chemiker-Ztg. 1890, 14. 904.
**) Journ. of the Society of Chemical Industry 1890, 9, 842.

so wird deren Zahl ermittelt, indem man nach der Bestimmung der Verseifungszahl die Essigsäure abdestillirt und im Destillat bestimmt. Für das bei der Acetylirung von Dihydroxystearinsäure erhaltene Anhydrid wurde sehr annähernd eine der Formel $(C_{17}H_{34}[OC_2H_3O]_2CO)_2O$ entsprechende Menge Essigsäure gefunden.

Th. Warren*) bemerkt zur *Prüfung von Fetten mittels Chlorschwefel*, dass aus einem Gemisch mehrerer Oele einzelne durch Chlorschwefel angegriffen werden, die unveränderten werden durch Schwefelkohlenstoff extrahirt und ihre Natur wird durch Bestimmung der Jodadditionszahl und Vergleichung mit der Jodadditionszahl des ursprünglichen Oelgemisches ermittelt. Zur Bereitung von Hübl's Reagens und zur Reinigung des Schwefelchlorids werden Vorschriften gegeben.

Th. Warren berichtet**), dass es ihm gelungen ist, die Regle de tri-Aufgabe zu lösen aus der *gefundenen Jodzahl eines Gemisches von Leinsamen- und Lardöl und den bekannten Jodzahlen der reinen Oele* den Procentgehalt beider Oele in der Mischung zu berechnen. Das Ergebniss wird ausführlich auseinandergesetzt.

Zur *Bestimmung des specif. Gewichts von Wachsarten, Harze und harten Fetten* benutzt Gawalowski***) folgendes Verfahren: Der betreffende Körper wird in Stangen geformt in einen trockenen Kolben von genau bekanntem markirtem Volum gebracht und nur aus einer genauen Bürette soviel Wasser von 15° hinzugefügt, bis der Kolben genau gefüllt ist. Wenn das betreffende Harz erst in Folge seiner Stangenform bei Querlage unter Wasser gehalten ist und sein Gewicht bekannt ist, sind alle Daten vorhanden zur Bestimmung des spec. Gewichtes.

Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes einiger Fettstoffe von M. Terreil†). Derselbe hat ein Thermometer hergestellt, um genaue Bestimmungen der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Fette vornehmen zu können. Es ist ein gewöhnliches Thermometer von ziemlich starkem inneren Durchmesser, in ganze und halbe Grade getheilt, dessen aus sehr dünnem Glase gearbeiteter Behälter nicht kugelförmig, sondern platt ist und ein Flächenausmaass von 20 × 10 mm, sowie eine Dicke von 5 mm besitzt. Die verhältnissmässig bedeutende Quecksilbermenge, welche dieser Behälter fasst, verursacht bei der Abkühlung ein sehr langsames Sinken der Quecksilbersäule und gestattet es deshalb, genau die Erstarrungspunkte zu bestimmen.

Zur Ausführung des Versuches bringt man auf die Oberfläche des Thermometers ein stecknadelkopfgrosses Stückchen von dem zu untersuchenden Fett, oder besser noch, man bringt eine

*) Chemical News 1890, 62, 75 u. 125.
**) Chemical News 1890. 62, 215.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35. 427.
†) Revue internat. des falsificat. April 1890, durch Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1890. IV, 81.

kleine Menge desselben zum Schmelzen, taucht dann einen in eine feine Spitze ausgezogenen Rührstab in die Flüssigkeit und überträgt mit demselben eine kleine Menge auf den Behälter des Thermometers; je kleiner dieses Tröpfchen ist, desto leichter sind die Bestimmungen. Hierauf erwärmt man das Thermometer über einer gemässigten Wärmequelle sehr langsam bis zur klaren Schmelzung des Fettes. Diese erste Schmelzung findet immer nur 1 oder 2 Grade früher statt, als die klare Schmelzung, welche man beobachtet, wenn man dasselbe Fetttröpfchen noch ein zweites Mal schmilzt, und zwar wegen der grösseren Adhäsion, welche zwischen dem Fettkörper und dem Thermometerglase besteht. Dagegen ist der Erstarrungspunkt, welchen man beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Flüssigkeit erhält, ein unveränderlicher.

Mit Hülfe dieses Apparates hat der Verfasser folgende Bestimmungen vorgenommen:

	Klare Schmelzung bei	Trübung bei	Vollkommene Erstarrung bei
Schweinefett	36°	33°	32°
Kalbsfett	42°	36,5°	35,5°
Rindsfett	46°	38°	36°
Hammelfett	52°	38°	37°
Fettsäure des Schweinefettes	43°	41°	39°
" " Kalbsfettes	46°	41,5°	39,5°
" " Rindsfettes	49.5°	45°	43,5°
" " Hammelfettes	54°	49°	47°
Stearinsäure von Kerzen	58°	53°	52°
Stearinsäure des Handels (alt)	59°	54,5°	53.5°
Reine Palmitinsäure (alt)	69,5°	62°	60°
Weisses Paraffin des Handels	45°	43,5°	43°
Weisses Bienenwachs	64°	63.5°	63°
Carnaubawachs	85,5°	79°	78°

Schmelzpunkte von Fetten und Mischungen derselben unter einander von A. Terreil *). Autor hat mit grossem Fleisse eine Tabelle ausgearbeitet:

Tabelle siehe folgende Seite.

Methode der Oelprüfung von M. Ferdinand Jean **). Verfasser schlägt eine Methode der Oelprüfung vor, welche auf der Feststellung folgender physikalischer Eigenschaften der Oele beruht:

1. Spec. Gewicht, zur Bestimmung desselben empfiehlt Verfasser die Westphal'sche Waage.

2. Bestimmung des Schmelzpunktes der fetten Säuren, welche Jean mittels eines kleinen elektrischen Apparates, der mit einer

*) Bullet. de la société chim. de Paris, 1890, 3. sér. tome III, No. 4.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 337.

Art des Fettes.	flüssig bei + ° C.	trübe werdend bei + ° C.	vollständig fest bei + ° C.
1. Schweinefett	36	33	32
2. Kalbsfett	42	36,5	35,5
3. Rindsfett	46	38	36
4. Hammelfett	52	38	37
Fettsäuren von 1.	43	41	39
„ „ 2.	46	41,5	39.5
„ „ 3.	49,5	45	43.5
„ „ 4.	54	49	47
Stearin (von Kerzen)	58	53	52
Altes Stearin (des Handels)	59	54,5	53,5
Reine Palmitinsäure	69.5	62	60
Weisses Paraffin (des Handels)	45	43,5	43
„ Bienenwachs	64	63,5	63
Carnauba-Wachs	85,5	79	78
Mischungen aus:			
Rindsfett, Klauenöl āā 1	30	24	23
„ 2, „ 1	30,5	28	27
Rindsfett, Olivenöl āā 1	31	26	25
„ 2, „ 1	32,5	28	27
Rindsfett, Oelsäure (96 %ige) āā 1	29	27	25
„ 2, „ 1	33	30,5	29
Rindsfett 1, Petroleum 1	38	35	30
„ 2, „ 1	40	36	33
„ 1, Paraffin 1	40	38	37
„ 2, „ 1	37,5	35,5	34.5
„ 1, „ 2	43	41,5	40
Fettsäuren aus Rindsfett 1 Olivenöl 1	42	40	38
Fettsäuren aus Rindsfett 2 Olivenöl 1	45	43	40
Fettsäuren aus Rindsfett 1 Oelsäure (96 %ige)	39,5	37	34
Fettsäuren aus Rindsfett 2 Oelsäure 1	43	39	36
Fettsäuren aus Rindsfett 1 Oelsäure 2	35,5	30	28
Fettsäuren aus Rindsfett 1 Petroleum (zum Brennen) 1	38	36	34
Fettsäuren aus Rindsfett 2 Petroleum 1	42,5	39	37
Weisses Bienenwachs 1 Olivenöl 1	62	59	58
Weisses Wachs 2, Olivenöl 1	63	60,5	59.5
„ „ 1, „ 2	59,5	57	56
„ „ 1, Oelsäure 1	58	56	54.5
„ „ 2, „ 1	60	58	56,5
„ „ 1, „ 2	55,5	52	49.5
„ „ 1, Petroleum 1	55	53	51
„ „ 2, „ 1	58	55,5	54
„ „ 1, Rindsfett 1	62	59	58
„ „ 2, „ 1	63	60	59,5
„ „ 1, „ 2	59	56,5	55
„ „ 1, Paraffin 1	58	53,5	52
„ „ 2, „ 1	60	57	56
„ „ 1, „ 2	55	49	45
„ „ 1, Carnauba-Wachs 1	81	78	76

elektrischen Klingel versehen ist, ausführt. In die festen Fettsäuren, die sich in einer U förmigen Röhre befinden, ragen von zwei Seiten die Platinelektroden, doch so, dass sich dieselben nicht berühren. Oberhalb der Fettsäuren befindet sich in dem einen Schenkel der U-Röhre etwas Quecksilber. Erwärmt man nun im Wasserbade, so wird in dem Augenblicke, in welchem die Fettsäuren schmelzen werden, das Quecksilber untersinken und den Contakt zwischen den beiden Platinpolen herstellen, in diesem Momente ertönt dann die elektrische Klingel, und man hat nun die Temperatur abzulesen, welche als Schmelzpunkt der fetten Säuren notirt wird.

3. Die Temperaturerhöhung, welche beim Vermischen des Oeles mit concentrirter Schwefelsäure eintritt. Dieselbe bestimmt Verfasser in einem constante Werthe liefernden Apparate, dem er die Bezeichnung „Thermeläometer“ giebt und dessen Construktion in der Originalarbeit ebenso wie diejenige des Schmelzpunktbestimmungsapparates durch eine Zeichnung veranschaulicht ist.

Jedes Oel besitzt einen ihm eigenthümlichen Schwefelsäuremischungs-Temperaturgrad. Bei sehr veränderten, oxydirten, verharzten Oelen empfiehlt es sich, dieselben vor der Bestimmung des Wärmegrades mit Alkohol zu behandeln, oder dieselben zu verseifen und dann den Wärmegrad der fetten Säuren zu bestimmen. Verfasser giebt einige mit Hülfe des Thermeläometers gefundene Werthe an:

	Wärmegrad des Oeles	der fetten Säuren
Olivenöl	41,5°	45°
Leinöl	61°	109°
Rapsöl von Pas-de-Calais . .	37°	44°
Rapsöl von Italien . . : . .	37°	46°

4. Die Bestimmung des Brechungsvermögens führt Verfasser mit Hülfe des Oleorefraktometers aus. Er fand, dass jedes Oel einen ihm eigenthümlichen Brechungsindex hat, und dass die Indices für die Oele derselben Sorte nur minimal variiren.

Olivenöle von Nizza, Malaga, der Provence, Bari und drei amerikanische Olivenöle gaben nach der Entsäuerung mit Alkohol eine Ablenkung von 1,5 bis 2°, Erdnussöl 4 bis 5°, Rapsöl 16,5 bis 17,5°, Sesamöl 17°, Baumwollensamenöl 20°, Ricinusöl 40°, Leinöl 53°, Mohnöl 30°, Hanfsamenöl 33 , Maisöl 27°, Mandelöl 6°, Leberthran 42°, Walrat 30,5; Klauenöl von Schaf, Pferd und Hornvieh lenkten nach links ab, während alle anderen Oele ein Drehungsvermögen nach rechts besitzen. Klauenöl des Schafes zeigte 0°, des Pferdes —12°; des Ochsen - 3°; ebenso lenkte Walratöl nach links ab und zwar um 12°.

Jean stellte schliesslich fest, dass Olivenöl, welches 1,5° ablenkte, mit 10 % Mohnöl vermischt nur eine Ablenkung von 6,5°, mit 20 % Mohnöl eine solche von 10° zeigte. Olivenöl mit 10 % Baumwollensamenöl vermischt lenkte um 3,5°, mit 20 % um 5° ab. Ebenso ist die Verfälschung des Mohnöls mit Erd-

nussöl leicht zu erkennen, denn reines Mohnöl lenkt um 34° ab, mit 20 % Erdnussöl vermischt beträgt die Ablenkung nur 25°. Ein Zusatz von 20 % Baumwollensamenöl vermindert die Ablenkung des Ricinusöls um 7°.

Verfasser schliesst seine Beobachtungen mit der Angabe, dass die Bestimmungen der unter 1, 2, 3 und 4 genannten physikalischen Eigenschaften genügen, um mit Sicherheit die Reinheit und Identität eines Oeles erkennen zu können.

Die *Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette* von E. Ritsert*) haben folgende Resultate ergeben: 1. Das Ranzigwerden von reinem Schweinefett wird nicht durch Bacterien, weder aërobe noch anaërobe verursacht, denn in reinem Fette sterben die zugeimpften aëroben und anaëroben Bacterien ab; das Fett behält, vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt, vollkommen seinen Geschmack und Geruch und zeigt keine Säurezunahme 2. Fermentwirkung ist ebenfalls nicht anzunehmen, da steriles Fett, welches mehrere Stunden auf 140° erhitzt war — eine Temperatur, bei welcher erfahrungsgemäss alle auch nicht organisirten Fermente zerstört werden —, im geschlossenen Gefässe unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff oder Luft ranzig wird. 3. Feuchtigkeit ist kein nothwendiger Faktor beim Ranzigwerden der Fette, denn gerade von Feuchtigkeit befreites Fett wurde unter Lichtwirkung noch intensiver ranzig, als mit Feuchtigkeit beladenes Fett. 4. Das Ranzigwerden reinen Fettes ist ein directer Oxydationsprocess durch den Sauerstoff der Luft — unabhängig vom Vorhandensein von Organismen. Dieser Process verläuft um so rascher, je grösser die Intensität der gleichzeitigen Lichtwirkung ist. 5. Sauerstoff wird (im Gegensatz zur Kohlensäure) unter Ausschluss des Lichtes von dem Fette gar nicht aufgenommen und vermag es auch nicht ranzig zu machen. 6. Dem Licht allein fehlt bei Abwesenheit von Luft resp. Sauerstoff das Vermögen, Fett ranzig zu machen. 7. Im Dunkeln, auch bei Luftzutritt, wurde reines Schweinefett innerhalb von zwei Monaten nicht ranzig. Da aber aus den Versuchen mit Kohlensäure hervorgeht, dass dieselbe auf Fett einen gewissen Einfluss hat, so ist wohl anzunehmen, dass die Kohlensäure der Luft im Dunkeln ebenso auf einen Theil des Fettes einwirkt, wie die reine Kohlensäure bei den ausgeführten Versuchen, natürlich in viel schwächerem Masse. 8. Kohlensäure wird von Fett, sowohl im Dunkeln, als auch im Lichte absorbiert, aber nur in relativ kleinen Mengen. Das Fett wird durch Einwirkung der Kohlensäure nicht ranzig, sondern erhält einen talgigen Geschmack. 9. Stickstoff und Wasserstoff verhalten sich im Lichte und im Dunkeln gegen Fett indifferent. 10. Schmelzbutter, also Butterfett, welches von Wasser und stickstoffhaltigen Stoffen (Caseïn) befreit ist, verhält sich genau so wie reines Schweinefett. 11. Auf ranzigen Fetten vermögen aërobe und anaërobe Bacterien zu leben, aber sie können

*) Naturw. Wochenschr., Berlin Bd. V, 375.

nicht darauf leben, wenn in den ranzigen Fetten viel freie Fettsäure enthalten ist (wie z. B. bei ranzigem Palmöl). 12. Für die Praxis ergiebt sich als Folgerung aus den vorliegenden Untersuchungen, dass zur Verhütung des Ranzigwerdens der Fette als erste Bedingung absoluter Luftabschluss nothwendig ist. Wenn dieser Anforderung genügt ist, so sei es einerlei, ob die Fette dem Lichte ausgesetzt sind oder nicht.

A. Kossel und K. Obermüller*) empfehlen zur *Verseifung von Fettsäureäthern* die Verwendung von Natriumalkoholat. Man löst das Fett in Aether und setzt dieser Lösung eine solche von Natriumalkoholat in Alkohol hinzu, es bildet sich nach einigen Sekunden oder Minuten ein aus Natronseifen bestehender compakter Niederschlag; wenn die Menge des Natriumalkoholats eine genügende ist, so ist die Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit beendet, und die Seife scheidet sich als leicht filtrirbarer Niederschlag ab, der sich vollständig und mühelos von den in Aether gelösten Bestandtheilen trennen lässt. Es empfiehlt sich, die Mischung der ätherischen Fettlösung mit dem Natriumalkoholat 24 Stunden stehen zu lassen und vor allen Dingen eine genügende Menge des letzteren zuzusetzen (auf 100 g Fett eine Lösung von 30 g metallischem Natrium in 150 g Alkohol), da bei ungenügender Zeit der Einwirkung oder unausreichender Menge des Natriumalkoholates, nach dem Filtriren, in dem ätherischen Filtrate immer wieder neue Seifenniederschläge entstehen.

Ueber die *Bestimmung von Mineralölen in den fetten Oelen* nach A. Grittner**). In einer Porzellanschale von 8 bis 10 cm Durchmesser bringt man 2 bis 3 g der zu untersuchenden Probe und setzt 20 cc alkoholische Natronlauge (20 bis 25 g NaOH im Liter 95- bis 96 %igen Alkohol). — Die gange Masse wird unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade verseift, bis der Weingeistgeruch verschwunden ist. Hierauf wird die gebildete Seife mit Sand, der mit Salzsäure gereinigt ist, gemengt und im Soxhlet'schen Apparat das Mineralöl mit Chloroform ausgezogen. Es ist empfehlenswerth, über die Hülse ein kleines Filter zu legen, damit die vom Kühler herabfallenden Tropfen nicht unmittelbar auf die Papierhülse fallen, wodurch der Sand leicht herausgeschleudert wird. Wenn die Auslaugung beendet ist, wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand bei 100° getrocknet, bis der Chloroformgeruch verschwunden ist, und gewogen. Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen ganz befriedigende Zahlen.

Holde***) berichtet von *einer vereinfachten Vorrichtung zur maassanalytischen Bestimmung des Säuregehaltes in Oelen, speciell Schmierölen.* Die Vorrichtung besteht aus einem 300 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, einem

*) Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 599.
**) Zeitschr. f. angew. Chem 1890, 261.
***) Mitthlgn. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt, Berlin, 1890, 151—53.

auf 10 cc markirten Scheidetrichter und einer Bürette zum Titriren mit alkoholischer Natronlauge. In den Scheidetrichter wird das Oel gefüllt, in den Kolben abgelassen und mit einer phenolphtaleïnhaltigen Mischung von 8 Th. Aether und 2 Th. Alkohol nachgespült. Die Bürette ist so graduirt, dass man den Säuregehalt der Oele auf SO_3 bezogen, direct ablesen kann. Bei dunkeln Oelen, die eine directe Titrirung nicht zulassen, bereitet man Ausschüttelungen mit Alkohol und titrirt hiervon einen aliquoten Theil.

Adeps. Die Jodadditionszahl und deren Benutzung bei der Feststellung von Verfälschung des Schmalzes mit Baumwollensamenöl. L. de Koningh*) übt Kritik an der Bedeutung der den Jodzahlen zukommenden Werthe und führt in erster Linie an, dass bei dem Jodirungsgemisch (Jod und Quecksilberchlorid in absol. Alkohol) nicht blos das Jod, sondern auch das Chlor eine Rolle spielen kann, und verweist als Beweis hierfür auf die Bildung der Chlorjodstearinsäure beim Behandeln von Trioleïn mit erwähntem Gemisch. Als weiteres Beispiel für die Unzuverlässigkeit der Methode führt Verf. eine in vielen Fetten vorkommende, der Leinölsäure ähnliche Säure an, die durch das Gemisch in Tetrajodstearinsäure verwandelt wird, also viel mehr Jod bindet, als man erwarten sollte, sowie viele in den Fetten befindliche Stoffe, die sich durchaus nicht ganz indifferent gegen Jod verhalten. Da die Fette andrerseits aber aus einem Gemisch der Glyceride der Oel-Stearin- und Palmitinsäure bestehen, erstere allein nur Jod addirt und doch wiederum die Oelsäure in verschiedener Menge im Fette zugegen, so kann die Jodzahl der im Handel vorkommenden Fette nicht constant sein. Es kann daher eine Schmalzsorte schon ziemlich viel Baumwollensamenöl enthalten, bevor die Jodzahl auf 62 steigt. Als ebenfalls nicht verwerthbare Methoden erwähnt der Verf. die Färbungsmethode und die Schwefelsäureprobe, von denen die erstere unzuverlässig, die zweite praktisch ungeeignet ist. de Koningh hat neuerdings nun auf Grundlage zahlreicher Bestimmungen die Jodzahl für Schmalzölsäure zu 93 und diejenige des Baumwollensamenöls zu 135 gefunden und führt auf Grund dieser Zahlen nachfolgende Methode zur Bestimmung von zugesetztem Baumwollensamenöl an: „3 g Fett werden bei Luftabschluss mit alkoholischem Kali verseift, dann unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Essigsäure neutralisirt, und die Lösung in kochende essigsaure Bleilösung eingetragen, der entstandene Niederschlag nach dem Klären mit Wasser gewaschen, die Bleiseife mit Aether ausgewaschen, die Lösung mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter geschüttelt und öfter mit Wasser gewaschen. Von der auf ein bestimmtes Volum (ca. 200 cc) gebrachten Flüssigkeit werden nunmehr 50 cc abdestillirt und der bleibende Rückstand in Alkohol gelöst, worauf

*) Ned. Tydschr. v. Pharm. 1890, 22.

mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumcarbonat mittelst Phenolphtaleïn titrirt wird.

1 cc Soda = 0,0282 Oelsäure.

Man nimmt nunmehr eine genau 0,5 g Oelsäure entsprechende Menge der ätherischen Lösung, entfernt den Aether durch einen Kohlensäurestrom und löst den Rückstand in 50 cc von Hübl's Reagens (25 g J, 30 g $HgCl_2$ auf 1000 abs. Alkohol) auf. Nach 12stündigem Stehen im Dunkeln titrirt man mit $^1/_{10}$ Natriumhyposulfit unter Zusatz von 15 cc Chloroform. Titrirt man ferner noch 50 cc von Hübl's Reagens und 15 cc Chloroform für sich mit Hyposulfit, so erhält man alle zur Berechnung nöthigen Werthe.

Cera. Zur Untersuchung von Bienenwachs wird von A. u. P. Buisine*) nachfolgender Weg vorgeschlagen. 1) Bestimmung der freien Säuren mittelst Titration mit Kali; Phenolphtaleïn als Indicator. 1 g reines Wachs gebraucht 19—21 mg KOH zur Sättigung, was auf Cerotinsäure berechnet = 13,22—15,71 % entspricht. 2) Bestimmung der Gesammtsäuremenge durch Verseifen mit titrirter alkoholischer Kalilauge in der Wärme und Zurücktitriren mit alkoholischer Salzsäurelösung. Nach Buisine sind 92—95 mg KOH nöthig, um die in einem Gramme enthaltene Gesammtsäuremenge zu binden. 3) Bestimmung der ungesättigten Oelsäuren. Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 1—2 g Wachs in Chloroform gelöst, im Ueberschuss mit titrirter Jodlösung versetzt und nach 2stündigem Stehen das überschüssige Jod mit Natriumhyposulfitlösung zurückgemessen. Auf $C_{18}H_{34}O_2$ berechnet, wurden 9—12 % gefunden. 4) Bestimmung der Alkohole. Man mischt zu diesem Zwecke 2—10 g Wachs mit dem gleichen Gewicht Aetzkali, setzt hierzu das 3fache Gewicht Natronkalk, erhitzt 2 Stunden im Quecksilberbade auf 250°. Der aus den Alkoholen neben den zugehörigen Säuren gebildete Wasserstoff wird im Dupré'schen Apparat aufgefangen. 1 g Wachs gaben 53,5—57,5 cc Wasserstoff, auf Melissylalkohol berechnet = 52,5—56,5 %. 5) Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird der Kolbeninhalt von Bestimmung 4 nach Vollziehung der vorigen Operation mit Aether oder Petroleumbenzin ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende wachsartige, bei 49,5° schmelzende Masse betrug 12,72—13,78 %.

Bezüglich der *Untersuchung des weissen Bienenwachses* bemerkt G. Buchner**), dass nach seinen vor 2 Jahren gemachten Mittheilungen das weisse Bienenwachs unter Umständen, d. h. je nach der Art der Bleichung, ob auf dem Wege der Naturbleiche oder mittels chemischer Agentien entfärbt, verschiedene bezw. in letzterem Falle höhere Säure- und Verseifungszahlen zeigen könne. Diesen Angaben wurde in den Helfenberger Annalen nicht beigepflichtet, wohingegen jetzt A. und P. Buisine (s. oben) dieselben bestätigen. Auch diese Autoren erhielten bei gebleichtem Wachse,

*) Bullet. de la Soc. chim. 1890, 867.
**) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1707.

je nach der Bleiche, verschiedene und höhere Zahlen, als solche bisher für reines Wachs angenommen wurden. Unter diesen Umständen macht Buchner nochmals darauf aufmerksam, dass ein weisses Bienenwachs, welches bis zu 23 bis 24 Säurezahl und bis zu 100 Verseifungszahl zeigt, nicht direct als verfälscht betrachtet werden darf, wenn nicht noch andere Thatsachen dafür sprechen.

Nach R. Kayser*) liegt kein Grund vor (gegenüber Buchner's Ansicht), bei der Beurtheilung von weissem Wachs andere Grenzzahlen anzunehmen als bei gelbem Wachs. K. macht noch darauf aufmerksam, dass die verschiedenen Schichten der Wachskerzen oft aus ganz verschiedenem Material gefertigt sind. Eine Verunreinigung kann, wie Böttcher bemerkt, dadurch bewirkt werden, dass die Kunstwaben meist aus Ceresin gefertigt sind.

Dikafett. Nach Mittheilungen von van Hamel-Roos (Chem.-Zeit. 1889, 243) wird Dikafett zur Verfälschung von Cacaobutter in Frankreich benutzt. E. Dieterich**) untersuchte solches aus Borneo und Westafrika stammendes und fand die folgenden Resultate:

Borneo . .	29° Sm.,	173 Säurezahl,	31,3 Jodzahl	
Westafrika .	29° „	196 „	30,9 „	

Verfasser lässt es zweifelhaft, ob die hohe Säurezahl nur in der ranzigen Beschaffenheit der sonst im Geruch dem des Kokosfetts ähnlichen Proben seinen Grund hat.

Oleum Cacao. F. Filsinger hatte bereits früher die *Jodzahl der Cacaobutter* der Bohnensorten Kauka, Bahia und Porto Plata bestimmt und sie zwischen 34,0 bis 37,5 schwankend gefunden. Die weitere Untersuchung der Sorten Arriba, Carracas, Carupano, Ceylon, Machala Guajaquil, Puerto Cabello, Surinam, St. Thomé und Trinidad gab die Zahlen 33,4 bis 36,8. Es folgt daraus, dass die Jodzahl reiner Cacaobutter zwischen 33,4 und 37,5 schwankt***).

Ueber Crotonöl und Crotonolsäure von Ernst von Hirschheydt†). Autor befasste sich eingehend mit dem Studium 1. käuflichen Crotonöles, prüfte die Wirkung 2. des in absolutem Alkohole löslichen Antheils des Crotonöles, welches er saures Crotonöl nennt, 3. des in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen Antheils, welches er als neutrales Crotonöl unterscheidet, und endlich 4. die Wirkung der reinen Crotonolsäure. Zur Herstellung der letzteren ging Autor nach Angabe Kobert's wie folgt vor: Der in Alkohol leicht lösliche Antheil des käuflichen oder selbst ausgepressten Crotonöles wird mit heissgesättigter Barytlösung im Ueberschuss auf dem Wasserbade einige Zeit innig verrührt. Bei 50 cc Substanz genügt dazu, bei energischem Umrühren, eine

*) Vers. d. Bayer. Vertreter d. angew. Chemie; durch Pharm. Centralhalle 31, 322.
**) Helf. Annalen 1889, 105.
***) Chem. Ztg. 1890, 14, 716.
†) Arbeiten aus dem Pharmak. Institut zu Dorpat 1890, Heft 4.

halbe Stunde. Es bildet sich dabei ein weisser steifer Brei, der mit kaltem destillirten Wasser anhaltend verrührt und durch Dekantiren gewaschen wird, indem der überschüssige Baryt, Farbstoffe und die in Wasser löslichen Verbindungen der Essigsäure, Buttersäure und Tiglinsäure mit Baryum dabei entfernt werden. Dann bringt man den Brei auf ein Filter, wäscht von neuem, lässt das Wasser abtropfen, entfernt die letzten Reste durch Erwärmen im Vacuum und verreibt zu wiederholten Malen die Masse mit Aether. Dabei bleiben die Barytsalze der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure ungelöst, während ölsaures und crotonolsaures Baryum in Lösung gehen und nach Verdunsten des abfiltrirten Aethers als gelbe halbflüssige Seife quantitativ gewonnen werden. Diese Seifenmasse behandelt man mit Alkohol absolutus, wobei der crotonolsaure Baryt sich löst, der ölsaure aber nicht. Aus der alkoholischen Lösung wird der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 ausgefällt und das Filtrat, welches die Crotonolsäure enthält, verdunstet.

Die Löslichkeit des Crotonöls in Alkohol schwankt je nach dem Alter des Oeles. Die Thatsache der verschiedenen Löslichkeit des nicht schmeckenden Antheils deutet auf sich allmälig vollziehende chemische Veränderungen im Oele, als deren letztes Resultat vielleicht die Abspaltung der Säure aus ihrem Glycerid angesehen werden kann; ferner neigt Autor der Ansicht zu, dass in manchen recht alten Crotonölsorten überhaupt kein Crotonolsäureglycerid mehr existirt, sondern nur freie Crotonolsäure. Die im Archiv der Pharmacie (1889, p. 337) angegebene Methode der Prüfung des Crotonöles nimmt auf die Menge der freien Crotonolsäure gar keine Rücksicht.

Versuche, welche Autor an Hasen, Kaninchen, Katzen, Schafen, Ziegen, Igeln und Hühnern angestellt hat, zeigen von neuem, dass das Crotonöl auf den Darm der Thiere eine ungleich geringere Wirkung ausübt als auf den des Menschen. Wo Durchfälle auftraten, ergab die Section Entzündungserscheinungen am Darm und Magen; diese waren überall vorhanden, wo saures oder käufliches Crotonöl oder gar freie Crotonolsäure in Anwendung kamen, während Durchfälle nach den Oelpräparaten meist ausblieben. Das neutrale Oel, dessen Wirksamkeit am Menschen constatirt wurde, hatte am Thier nie einen Effect. Käufliches Crotonöl verhielt sich ferner bei Injection in die Blutgefässe total anders als das neutrale; während nämlich vom Kaninchen das neutrale reactionslos selbst in relativ grosser Dose vertragen wird, führt das käufliche schon in sehr kleinen Dosen die stärkste Beschleunigung der Respiration und Anfälle von sehr schmerzhaften Koliken herbei. Neutrales Crotonöl wird im Blute nicht verseift, sondern verhält sich gerade so wie jedes andere indifferente Fett. Natriumcarbonatemulsionen des käuflichen Crotonöles in Dosen von unter 8 mg pro Kilo Thier und des „sauren" Crotonöles in Dosen von unter 5 mg pro Kilo Thier machen vom Blute aus schwere Vergiftungserscheinungen, bestehend in Dyspnoë, Benommenheit,

Lähmung, Koliken und Durchfall. Die reine Crotonolsäure übertrifft das saure Crotonöl an Wirksamkeit noch bedeutend. Ihre tödtliche Dose liegt bei Einführung des Alkalisalzes in das Blut noch bei unter 0,4 mg pro Kilo Thier. Versuche, welche mit Pankreas angestellt wurden, zeigten, dass derselbe aus absolut neutralem — nur das Glycerid enthaltenden — Oele freie Crotonolsäure abspaltete, welche durch ihren kratzenden Geschmack und reizende Wirkung genugsam charakterisirt war. Crotonolsaures Natrium aus neutralem Oele mittels Pankreas und aus saurem Oele dargestellt, waren gleich giftig und sind identisch; der Theorie Senier's, nach welcher der in Alkohol lösliche Antheil des Crontoöles eine besondere Oelmodification vorstellt, ist damit der Boden geraubt.

Zur Anwendung für den Menschen eignet sich nach Autor einzig und allein das neutrale Crotonöl, nicht aber das käufliche, differirende Mengen freier Crotonolsäure enthaltende Oel.

Die von L. Reuter*) *über das Verhalten des Crotonöles zu absolutem Alkohol* angestellten Versuche ergaben, dass das Crotonöl, welches nach E. v. Hirschheydt freie Crotonolsäure enthaltendes, neutrales Crotonolglycerid ist, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte an freier Crotonolsäure mehr oder weniger leicht löslich in absolutem Alkohol ist. Dass es in der That die freie Crotonolsäure ist, welche die Löslichkeit des Oeles erhöht, wurde durch eine Reihe von Versuchen, welche Reuter mit auf verschiedene Weise dargestellten Oelen anstellte, bewiesen. Da nun in Folge der verschiedenen Darstellungsmethoden des Crotonöles der Gehalt des Oeles an freier Crotonolsäure ein sehr schwankender wird, dieser Umstand andererseits aber im deutschen Arzneibuch bei Prüfung des Oeles unberücksichtigt bleibt, so schlagen sowohl v. Hirschheydt als auch Kobert vor, neutrales, freie Crotonolsäure nicht enthaltendes Oel anzuwenden. Die Ansicht nämlich, dass die Güte und Wirksamkeit des Crotonöles von der Schärfe seines Geruches und Geschmackes abhängig sei, hat sich als falsch erwiesen. Da das ekelhaft schmeckende, freie Crotonolsäure enthaltende Crotonöl des Handels überdies noch den Nachtheil besitzt, dass es im Mastdarm und Darmtenesmus sehr unangenehm brennt, so schlägt Reuter vor, entweder rationelle, exacte Prüfungsmethoden für das Präparat einzuführen oder ein so verschieden gestaltetes Product aus der Pharmakopöe zu streichen.

In einer vorläufigen Mittheilung *„Zur Kenntniss der Bestandtheile des Crotonöles“* beschreibt L. Reuter**) einen zweifellos als Glykosid erkannten Körper, den er beim Ausschütteln von Crotonöl mit kaltem Wasser erhalten. Beim Eindampfen der klaren wässerigen Lösung hinterbleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, der mit Wasser aufgenommen eine weisse unlösliche

*) Apoth.-Zeit. 1890, V, 320.
**) Apoth.-Ztg. 1890, V, 362.

Substanz hinterlässt. Die wässerige klare Lösung wurde durch Jodjodkalium gefällt, reducirte Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber nach längerem Kochen mit Salzsäure. Der unlösliche weisse Körper schien ein Eiweisskörper zu sein, sehr wahrscheinlicherweise derselbe, den Stillmark-Kobert im Croton- und Ricinussamen nachgewiesen haben.

E. M. Gérard *) fand in dem fetten Oele der Samen von *Datura Stramonium* eine fertig gebildete *Fettsäure von der Zusammensetzung* $C_{17}H_{34}O_2$ und dem Schmelzpunkt 55°, für welche er den Namen *Daturinsäure* vorschlägt. Zur Isolirung dieser Säure verseifte Verf. das durch Extraction mit Aether aus dem Stramoniumsamen erhaltene fette Oel mit Bleiglätte, entfernte aus dem getrockneten Bleioleat mit Aether das oleïn- und linoleïnsaure Blei und setzte im Rückstande durch Salzsäure die Fettsäure in Freiheit. Hieraus gelang es nun durch Behandeln mit Alkohol eine bei 56° schmelzende, krystallinische Substanz zu gewinnen, welche vermittelst des sog. Präcipitationsverfahrens mit Baryumacetat schliesslich das Barytsalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ lieferte. Sie krystallisirt aus Alkohol in freien, büschelförmig gruppirten Nadeln und giebt einen bei 27° schmelzenden Aethyläther.

Die ersten Nachrichten über medicinische Anwendung des *Oleum Hyperoodontis*, das flüssige Fett, welches aus dem Speck des Enten- oder Schnabelwals erhalten wird, bringt der Bericht **) über die Verhandlungen der medicinischen Gesellschaft in Christiania. Das seit mehreren Jahren als Döglingthran im Handel vorkommende Oel war wegen seines unangenehmen Geruches bisher zu medicinischen Zwecken nicht geeignet und diente vorzugsweise zum Verfälschen des Pottwalthranes. Sell in Christiania hat aber nun ein geruchloses Präparat dargestellt, das nach Guldberg sich zu medicinischen Zwecken eignet. Das Oel stimmt in seinen physikalischen Charakteren mit dem Spermacetil, dem Oele von Physeter macrocephalus sehr nahe überein, wie folgende von Allen gegebenen Zahlen erweisen:

	Oleum Hyperoodontis	Oleum Physeteris
Spec. Gew. bei 15°	0,8763	0,8773
Entzündungstemperatur	264° C.	260° C.
Spermylalkohol (verseifbar)	39,76 %	40,5 %
Spec. Gew. des Spermylalkohols	0,8363	0,8307
Temperaturzunahme mit Schwefelsäure	41°	45°

Sell fand das spec. Gew. 0,88. Bei 5° wird das Fett dickflüssig; 100 Th. Alkohol lösen 40 Th., die Solution theilt sich bei 50°. Bei + 5° und — 8° wird Palmitinsäurecetyläther ausgeschieden; das davon befreite Oel löst sich in gleichen Theilen Weingeist mit schwachsaurer, bei Verdünnung mit Wasser verschwindender Reaction. Der Entenwalthran enthält als Fettsäure

*) Compt. rend. 1890, II, sem. p. 305.

**) Förhandl. i det Norske Med. Selsk. 1890, 158 d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 476.

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$; die Existenz der Döglingsäure ist zweifelhaft. Das Interessante an dem Thrane ist, dass er nur geringe Mengen Glyceride, dagegen viel Aether der höheren Fettalkohole enthält, wodurch er sich von Walfischthran und von Leberthran unterscheidet. Das Oel besitzt nach den Versuchen von Guldberg ein ausserordentlich starkes Vermögen, die menschliche Haut zu durchdringen, macht die Haut weich und dehnbar und eignet sich vorzüglich bei trockner Haut und Verbrennungen, wo es besonders schmerzlindernd wirkt. Guldberg will das Mittel als Physeteröl einführen, wass indess kaum angehen dürfte, weshalb wir die Bezeichnung Oleum Hyperoodontis vorschlagen. Eine Salbe aus 80 Th. des Oeles und 20 Th. Wachs giebt eine vorzügliche Salbengrundlage und eignet sich namentlich für Jodoform, Quecksilber, Schwefel, Resorcin, Veratrin und Theer. Das Oel stellt sich 40 % billiger als Oleum Olivarum.

Oleum Jecoris. H. Unger*) kommt nach mehreren Versuchen zu der Ansicht, dass reiner freiwillig abgeflossener *Leberthran* bei guter Aufbewahrung gar keine Zunahme an freier Säure zulässt, während billige durch Pressen erhaltene Leberöle auch bei sorgsamster Aufbewahrung starke Zunahme an freier Säure zeigen, da die Zersetzung der Fette Hand in Hand zu gehen scheint mit der Zersetzung der Eiweisskörper, welche gepresster Thran enthält.

Nagelvoort**) betont, dass er in *Neufundländer Leberthran kein Jod* aufzufinden im Stande war. Zwei von ihm untersuchte Sorten hatten ein spec. Gew. von 0,924—0,926, enthielten 2,25 bezw. 1,6 % freie Säure; die Jodzahl war 156 bezw. 149.

Nachweis von Ol. Arachidis im Leberthran von W. Bishop***). Zuverlässige Resultate erzielte Verfasser durch Bestimmung der Dichte, des Wärmegrades bei Vermischen mit Schwefelsäure und des Bromabsorptionsvermögens nach Halphen, da beide Oele in diesen drei Punkten ein sehr abweichendes Verhalten zeigen. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Leberthran sowohl als auf Erdnussöl ist jedoch so heftig, dass zur Bestimmung des Wärmegrades der Zusatz eines Oeles unumgänglich ist, welches beim Vermischen mit Schwefelsäure nur eine geringe und bekannte Temperaturerhöhung bewirkt. Als hierzu besonders geeignet hat sich ein Zusatz von einem gleichen Volumen eines schweren Mineralöles erwiesen.

Die Bestimmung dieser drei Punkte ergab tabellarisch zusammengestellt folgende Werthe (siehe die Tabelle auf folgender Seite):

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 685.
**) Nederl. Tijdschr. 1890, 79, d. Pharm. Ztg 1890, 35, 336.
***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XX, 302.

	Dichte bei 15 °	Wärmegrad mit H_2SO_4-Mischung von 10,0 Ol. Jecoris, 10,0 Ol Arachidis 20,0 Acid. sulfuric.	Wirklicher Wärmegrad	Absorption von Brom
Leberthran weiss . .	0,9265	67	106	0,732
„ gelb . .	0,9257	65	102	—
„ braun .	0,9264	65,25	102,5	—
Erdnussöl	0,9170	48	66	0,534
Mischung aus: 20 %igem Erdnussöl. 80 %igem Leberthran	0,9243	62,5	97	0,689
Mineralöl	—	14	—	—

Lanolin. Oscar Liebreich*) berichtet über das *Vorkommen des Lanolins in der menschlichen Haut.*

Zur Kenntniss des Lanolins von P. G. Unna**). Verfasser ist nicht der Ansicht Liebreich's, dass das Lanolin in der menschlichen Haut vorkomme, wenn er auch anderseits glaubt, dass dieser Umstand der praktischen Brauchbarkeit für die menschliche Therapie keinen Eintrag thun werde. Das Lanolin habe zweifellos sehr merkwürde und wichtigige theoretische und praktische Vorzüge, welche das erhöhte Interesse nicht bloss der Dermatologen, sondern aller Aerzte in Anspruch nehmen musste. Das Lanolin besitze ausserordentliche, ganz einzig dastehende Vorzüge in seiner Indifferenz und seiner bedeutenden Aufnahmefähigkeit für Wasser. Die Einführung des Lanolins in die Technik der Pflastermullfabrikation habe einen sehr günstigen Umschwung in derselben zuwege gebracht. Die Zähigkeit des wasserfreien Lanolins habe den Vortheil der grösseren Klebkraft und so habe dasselbe allmälig die Vaseline und das Benzoëschmalz verdrängt, nur das Gummi elasticum, in ganz feiner Vertheilung, sei als Klebemittel nach wie vor unersetzlich. Dieses mit Lanolin zusammen genommen bilde daher heute fast in allen Pflastermullen die minimale, indifferente Pflastermasse. Schliesslich fasst Verfasser die wesentlichen Verbesserungen, welche in Folge der Einführung des Lanolins in die Pflastermullfabrikation erzielt worden sind, dahin zusammen, dass 1. eine Vereinfachung der Formeln für die Massen sämmtlicher Präparate, 2. eine bessere Klebkraft der Pflastermulle und 3. die Herstellungsmöglichkeit von solchen Pflastermullen erreicht sei, welche sehr zersetzliche Medicamente enthalten.

Oleum Lini. A. Aignon***) weist *Verfälschung des Leinöls mit Harzöl* nach mit Hülfe des Drehungsvermögens des letzteren.

*) Therap. Monatsh. 1890, 341.
**) Therap. Monatsh. 1890, 479.
***) Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris) 110, 1273—75.

Reines Leinöl zeigt nach A.'s Ansicht, im Gegensatze zu anderen Angaben gar kein Drehungsvermögen. Ein Gemenge von Leinöl und Harzöl zeigt eine Ablenkung der Polarisationsebene, deren Winkel sehr nahe proportional ist der Menge von Harzöl. Um in Farbe Harzöl aufzufinden, schüttelt A. mit Aether, lässt absetzen und untersucht den Aether, der das Harzöl gelöst enthält, im Polarimeter.

Ueber das Maisöl. Bowers*) fand im reifen Mais 3,16 % Oel; die Keime für sich allein gaben an Petroläther 22 % Oel ab. Das Oel besitzt eine blassgelbe Farbe und ist etwas dicker als Baumwollensamenöl und Olivenöl; es ist in jedem Verhältnisse löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin; sehr wenig löslich in 95 %igem Alkohol, leicht verseifbar und giebt mit Kalkwasser ein schönes Liniment. In dünner Schicht einige Wochen der Luft ausgesetzt, blieb das Oel unverändert und war in dieser Zeit nicht ranzig geworden. Beim Erhitzen entwickelt das Oel einen reizenden, unangenehmen, charakteristischen Geruch, ähnlich wie das Baumwollensamenöl, jedoch durchaus verschieden von den beim Erhitzen von Schweinefett auftretenden Gerüchen, so dass der Kenner schon am Geruche eine Verfälschung des letzteren mit Maisöl würde feststellen können. Zur Verfälschung des Olivenöls dürfte es sich kaum verwenden lassen, da es sich in den Reactionen von demselben unterscheidet. Mit H_2SO_4 wird das Maisöl sofort dunkel; bei sehr niedriger Temperatur wird das Oel etwas dicker; es treten jedoch keine Abscheidungen ein wie beim Olivenöl. Maisöl wird von der Haut leichter absorbirt als Baumwollensamenöl und Olivenöl, ebenso löst es Kampfer leichter als die genannten Oele. Das Liniment. volatile war mit Maisöl bereitet viel schöner, als das mit Baumwollensamenöl bereitete. In den Staaten des Westens wird Maisöl als Nebenproduct in den Stärkefabriken gewonnen, was um so leichter ist, als nur in den Keimen das Oel enthalten ist und sich letztere leicht von den stärkehaltigen Antheilen des Samens trennen lassen.

Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?). K. Thümmel**) hat das Knochenmarkfett von Bos taurus L. einer erneuten Untersuchung unterzogen und fand entgegen den Angaben von Eylerts, dass sich bestimmte Zahlen für den Schmelz- und Erstarrungspunkt des ausgelassenen Fettes nicht angeben lassen, dieser vielmehr, je nach dem Alter, der Fütterung, Abstammung u. s. w. zwischen 37–46° und der Erstarrungspunkt zwischen 30–38° liegt. Die Hübl'sche Jodzahl schwankt von 39,1—54,3, was einem Gehalte von 43 bis 62,9 % Trioleïn entspricht. Die Hehner'sche Zahl war für Mark vom alten und jungen Rind fast ganz gleich, sie betrug 93,4 und 93 %. Die Sättigungsfähigkeit

*) Amer. Journ. of Pharm. 1889, 61, 503.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 280.

(Köttstorfer-Valenta's Verseifungszahl) auf 1000 Th. Glycerid für altes Rind 193,1, für junges Rind 204,7 Aetzkali.

Von den Fettsäuren des Rindermarkes bestimmte Verfasser zunächst die flüchtigen Fettsäuren durch Verseifen von 50 g ausgeschmolzenen und filtrirten Markfettes mit Natronlauge, Lösen der Seife in Wasser und Destillation der Seifenlösung mit stark verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat unter Zusatz von Bimsteinstückchen, um das Stossen zu verhindern. Zur Neutralisation der übergegangenen Fettsäuren von altem Rind waren 0,03916 NaOH (Indicator Phenolphtaleïn) erforderlich, die gleiche Menge Mark (50 g) von jungem Rind lieferte nur soviel flüchtige Säuren, dass zur Neutralisation 0,0295 NaOH verbraucht wurden. Zur Bestimmung der Oelsäure und der festen Fettsäuren wurden 500 g reines Rindermark mit Natronlauge und Weingeist im Wasserbade verseift, die Seife eingedampft, getrocknet und gepulvert. Die wässerige Lösung der Seife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen Fettsäuren nach dem Auswaschen mit heissem Wasser in Weingeist gelöst und krystallisiren gelassen. Die auskrystallisirten festen Fettsäuren werden abgepresst und noch zweimal aus Weingeist umkrystallisirt.

Die alkoholische Oelsäurelösung wurde mit Natronlauge verseift, diese Natronseife nach dem Entfernen des Alkohols durch Bleiacetat in die Bleiverbindung übergeführt und diese nach dem Auswaschen und Trocknen in Aether gelöst, durch Zerlegen des so erhaltenen reinen Bleiacetats mit Salzsäure wurde schliesslich reine Oelsäure gewonnen, die in ihrer Zusammensetzung von reiner Oelsäure nicht abwich, deren Jodzahl indess von 77,17 bis 82,27 schwankte, während reine Oelsäure 90,07 erfordert. Ein Versuch des Verfassers, die gewonnene rohe Oelsäure nach Gottlieb aus dem Barytsalz rein zu erhalten, führte zu keinem befriedigenden Ergebniss, da die Oelsäure aus den ersten Krystallisationen des Barytsalzes als Jodzahl 71,7, der Rückstand dagegen 89,4 zeigte.

Die festen Fettsäuren wurden durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist von einander getrennt; Verfasser konnte zwei feste Fettsäuren isoliren: die Palmitinsäure (Schmp. 62°) und Stearinsäure (Schmp. 69,4°); eine Fettsäure vom Schmp. 72,5 (Medullinsäure), die Eylerts beobachtet haben will, konnte Verfasser nicht nachweisen.

Auch P. Mohr*) fand, dass das Knochenmarkfett nur aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure besteht und keine Säure eigener Art, also *keine Medullinsäure* enthält.

Oleum Olivarum. Leonard Archbutt**) fand als Resultat

*) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1890, 26, 348—373.

**) Aus Maandblad tegen de Vervelsching, d. Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hygiene 1889, 3, 249.

der Untersuchung einer grossen Anzahl von Olivenöl-Mustern, dass von 70 Proben spanischen Olivenöles 10 verfälscht waren. Der grösste Gehalt an freier Fettsäure (Oelsäure) betrug 25,1 %, der geringste Gehalt 1,5 %, im Mittel 5,5 %. — 30 Muster von italienischem Olivenöl waren unverfälscht; ihr Maximalgehalt an freier Fettsäure betrug 25,2 %, ihr Minimalgehalt 0,9 %, im Mittel 8,2 %. — Von 20 Mustern sicilianischen Oeles waren 6 unverfälscht, im Mittel betrug der Säuregehalt dieser Oelsorten 9,1 %, der grösste Gehalt betrug 16,6 %, der kleinste 0,5 %.

Nagelvoort*) hat unzweifelhaft echtes *kalifornisches Olivenöl* in Bezug auf charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften verglichen mit europäischem Olivenöl und gefunden, dass die Jodzahl bis auf 90 steigt, gegen 80—85 bei europäischem Olivenöl. Der Gehalt an freier Säure war 3,8—5,6.

Oleum peponis, Kürbisöl. Louis Augustus Minner**) stellte ein drastisch und prompt wirkendes Oleoresin durch Ausziehen der grob gepulverten Samen mit Aether und Waschen des Verdunstungsrückstandes von Aether mit Alkohol dar. Die resultirende dickliche Flüssigkeit von unangenehmem, eigenthümlichem Geruche und ranzigem, widerlichem Geschmacke, deren spec. Gewicht bei 60° F. = 0,924 betrug, ist in Alkohol fast unlöslich, löslich in Chloroform, Aether, Benzin und Benzol und erstarrt bei 32° F. nicht. Mit concentrirter H_2SO_4 giebt sie eine grüne, dann dunkelgrüne und nach einigen Stunden rothbraune Färbung, während sich gleichzeitig ein schwarzer Niederschlag bildet. Concentrirte HNO_3 färbt das Oleoresin rothbraun, nach ungefähr 5 Minuten bläht sich das Gemenge unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches heftig auf, um sich beim Abkühlen in eine röthlich-braune, halbflüssige Masse zu verwandeln. Das Oleoresin scheint nach des Verfassers Meinung die empfehlenswertheste Form zu sein, um das wirksame Princip des Kürbissamens in Anwendung zu bringen. Man soll es in Dosen von ½ bis 1½ Unzen in Form einer mit Aromaticis versetzten Emulsion reichen.

Oleum Ricini. L. van Itallie***) macht die Bestimmung der Löslichkeit des *Ricinusöles* in Spiritus zum Gegenstand einer Versuchsreihe und fand dabei Folgendes. Je 10 cc von 3 selbst bereiteten Oelarten und zwei Handelsölen wurden bei 20° mit soviel Spiritus von 90 Volumprocent gemischt, bis gerade eine klare Lösung entstand.

Die erforderlichen Mengen waren bei

I.	26,4 cc
II.	26,8 „
III.	27,6 „
IV.	29,4 „
V.	24,0 „

*) Nederl. Tydschr voor Pharm. 1890, 17.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, 20, 274.
***) Apoth.-Zeit. 1890, V, 750.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass auch völlig reine Oele der Forderung der Niederländischen Pharmakopöe nicht genügen. Weitere Versuche, die Verf. anstellte, um zu erfahren, inwieweit es möglich sein würde, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher ein Oel gepresst worden, gestatteten keinen Schluss zu ziehen. Die Löslichkeit des Oeles in Petroläther (50° Sdp.) wurde in der von Reuter angegebenen Weise bestimmt. Je 10 cc der verschiedenen Oelarten, bei 15° mit 20 cc Petroläther geschüttelt, ergaben für das Volumen der Oelpetrolätherschicht

I.	17,0 cc
II.	17,5 „
III.	17,8 „
IV.	18,0 „
V.	17,5 „

während Conroy bei reinem Oele 18 cc, Reuter 20 cc fand.

Ueber Verfälschung des Ricinusöls mit Kokosnussöl und Baumwollensamenöl. Michael Conroy*) hat sich eingehend mit der Frage des Kokosöl-Nachweises im Ricinusöl befasst und machte unter anderem auch die Beobachtung, dass Ricinusöl keineswegs, wie bisher angenommen wurde, unlöslich in Petroläther ist. Er mischte in graduirten Cylindern a) 20 cc reines Ricinusöl mit 40 cc Petroläther (0,7033 spec. Gewicht); b) 20 cc Ricinusöl, welches mit 10 % Kokosöl versetzt war, mit 40 cc Petroläther; c) 20 cc Ricinusöl mit einem Gehalte von 20 % Kokosöl mit 40 cc Petroläther, und fand, dass bei a) das Ricinusöl 16 cc Petroläther, bei b) die Kokos-Ricinusölmischung 13,5 cc Petroläther, bei c) die Kokos-Ricinusölmischung 10,5 cc Petroläther aufgenommen hatte.

Ferner prüfte Conroy das Kokosöl und Ricinusöl, sowie Mischungen beider hinsichtlich ihres specifischen Gewichts. Reines Ricinusöl hat ein spec. Gewicht von 0,964; Conroy fand nur ein einziges, französischer Herkunft, welches ein solches von 0,9625 besass. Im Mittel aber zeigt nach Conroy's Erfahrungen Ricinusöl ein spec. Gewicht von 0,963 bis 0,964 bei + 15,5° C. Zur Bestimmung von Kokos-Ricinusölmischungen bedurfte es natürlich höherer Temperaturen. Conroy fand, dass bei + 38° C. ein Ricinusöl mit 10 % Kokosöl ein spec. Gewicht von 0,949 zeigte; reines Kokosöl bei derselben Temperatur 0,912. Ein Gehalt an Kokosöl soll sich verrathen, wenn man Ricinusöl in einem Porzellanschälchen erwärmt; schon bei Anwesenheit von 1 % Kokosöl wurde dieses am Geruch erkannt.

Zum Nachweis des Baumwollensamenöles modificirte Conroy die Silbernitratprobe folgendermaassen:

1. Man bereitet sich eine Lösung von 5 Theilen Silbernitrat, 1 Theil Salpetersäure (1,42 spec. Gewicht) in 100 Theilen Weingeist (0,838 spec. Gewicht).

2. 5 g des zu prüfenden Oeles giebt man dann in einen

*) Chem. and Drugg. 1889, No. 500, 685.

Reagiercylinder, mischt 0,5 cc der Silberlösung hinzu und stellt 5 Minuten in kochendes Wasser.

Reines Ricinusöl wurde nach Conroy bei dieser Operation nur blassgelb, während mit Baumwollensamenöl verfälschtes eine tiefrothe Farbe annahm.

L. Reuter erinnert zunächst bezüglich der Silbernitratprobe daran, dass das Nichteintreten der Reaction durchaus nicht absolut beweisend ist für die Abwesenheit des Baumwollensamenöles, nachdem amerikanische Analytiker ein solches in Händen hatten, welches mit Silbernitrat nicht reagierte. — Bezüglich des Verhaltens von Ricinusöl zu Petroläther hat ferner Reuter einige Versuche angestellt, welche im Folgenden Platz finden mögen.

Je 10 cc Ricinusöl mit je 20 cc Petroläther gemischt, gab folgende Schichtung:

Ricinusöl	a reines	b mit 5 Proc.	c mit 10 Proc.	d mit 15 Proc.	e mit 20 Proc.	f mit 25 Proc.	g mit 30 Proc.	Kokosöl
Conroy:	18	—	16,75	—	15,25	—	—	cc der unteren Oel-Petroleumätherschicht.
Reuter:	20	17	17	16,5	16,2	15,5	13,5	

Aus diesen Zahlen lässt sich ersehen, dass mit zunehmendem Kokosöl-Gehalte das Bestreben des Ricinusöles, Petroläther aufzunehmen, abnimmt. So brauchbar vielleicht die Methode ist bei sehr groben Verfälschungen (mit 25 bis 30 % Kokosöl), so werthlos ist sie bei Anwesenheit geringerer Mengen von Kokosöl, da sowohl das spec. Gewicht des Petroläthers, wie die Temperaturverhältnisse, unter welchen die Prüfung vorgenommen wird, einen zweifellosen Entscheid, ob eine Verfälschung vorliegt, sehr in Frage stellen. Empfehlenswerth ist jedenfalls, sich anderen zweifelfreien Methoden zuzuwenden, und eine solche haben wir in der Bestimmung der Jodabsorption. Kokosöl absorbiert 8,9 %, Ricinusöl 52 % Jod; bei einer Verfälschung des Ricinusöls mit 5 % Kokosöl würde die Jodzahl also 49,8; mit 10 % = 47,69; mit 15 % = 44,53; mit 20 % = 43,39; mit 25 % = 41,22, und endlich mit 30 % Kokosöl = 39,0 betragen.

J. A. Wilson*) bemerkt zur *Alkoholprobe des Ricinusöles*, dass reines Ricinusöl sich im doppelten Volum Alkohol (spec. Gew. 0,838) bei einer Temperatur von 38—43° klar lösen muss; sind andere Oele beigemengt, so muss man die Temperatur erheblich steigern, bis alles gelöst ist, und in einzelnen Oelen tritt selbst beim Kochen keine vollständige Lösung ein.

Ueber den Nachweis des Sesamöles. W. Bischop**) fand, dass dem Sesamöl gewisse Eigenschaften zukommen, mit Hülfe deren sich der Nachweis dieses Oeles leichter ausführen lässt, als es bei anderen Oelen der Fall ist. Versetzt man das Oel mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure, so tritt sofort eine deutliche grüne Farbenreaction ein. Schüttelt man ferner Sesamöl mit einer frisch bereiteten

*) Chemical News 1890, 62, 215.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 244.

Auflösung von Rohrzucker in reiner Salzsäure, so erhält man eine schöne kirschrothe Färbung; endlich besitzt das Sesamöl ein Drehungsvermögen nach rechts von 3 bis 9°. Fügt man zu diesen Merkmalen noch die Bestimmung des spec. Gewichtes und des Wärmegrades, der bei einer Vermischung des Oeles mit Schwefelsäure beobachtet wird, so hat man zur Identificirung des Oeles eine Reihe werthvoller Anhaltspunkte.

In Fortsetzung der Versuche mit Sesamöl suchte Bischop nach weiteren Merkmalen zur Erkennung desselben und machte dabei folgende interessante Beobachtungen:

Schüttelt man 8 cc Sesamöl mit 12 cc Salzsäure (von 21 bis 22° B.), so tritt keine Veränderung auf, überlässt man aber die Mischung einige Tage dem Einfluss von Luft und Licht, so tritt nach und nach eine grüne Farbenreaction ein. Nachdem sich die saure, wässerige und die ölige Schicht getrennt haben, besitzt die saure, wässerige Schicht die grüne Farbe, welche nach weiterer Einwirkung von Luft und Licht immer intensiver wird, bis schliesslich blauviolette Flocken auftreten. Ein sehr altes Oel, welches mehrere Jahre lang dem Einflusse von Luft und Licht ausgesetzt war, gab eine sehr reichliche Abscheidung dieser blauvioletten Flocken. Bei Behandlung von 2 Vol. dieses alten Oeles mit 3 Vol. Säure nahm die Säure eine fast blaue Farbe an. Nach einiger Zeit hatte sich der blaue Farbstoff zum grösseren Theil abgeschieden und beim Filtriren blieb derselbe auf dem Filter zurück. Das Filtrat war zwar immer noch blau gefärbt, wurde aber nach kurzem Stehen rein grün unter Abscheidung weiterer Mengen des blauen Farbstoffes. Die abgeschiedene blaue Substanz scheint somit in Salzsäure mit grüner Farbe löslich zu sein; die Löslichkeit ist aber eine sehr geringe. Die von der Säure befreiten blauvioletten Flocken nahmen bei Zusatz von Wasser einen rosafarbenen Schimmer an und wurden bei Einwirkung von Schwefelsäure und Natronlauge rein blau.

In Aether scheinen sie sich mit blauer Farbe zu lösen, die Lösung wird jedoch sehr schnell kirschroth. Nach Verlauf einiger Tage wird sie blassröthlich unter Abscheidung einer grünen Substanz. Im Dunkeln erleiden diese Farbenreactionen eine bedeutende Verzögerung. Die aus der Aetherlösung abgeschiedene grüne Substanz wird durch Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3, $C_4H_6O_6$, $C_2H_4O_2$ etc.) roth, durch Alkalien blau gefärbt; bei Behandlung mit Ammoniak tritt ein bittermandelölähnlicher Geruch auf.

Bemerkenswerth ist, dass das Sesamöl nach vollständiger Extrahirung der in Salzsäure mit grüner Farbe löslichen Substanz mit zuckerhaltiger Salzsäure immer noch die kirschrothe Farbenreaction giebt.

Die Einwirkung von Licht und Luft auf das Sesamöl, die Bildung der blauen Substanz durch Salzsäure und die Löslichkeit derselben mit grüner Farbe in dieser Säure liessen Bischop vermuthen, dass gewisse Beziehungen zwischen der isolirten Substanz und Chlorophyll anzunehmen seien. Die spektroskopische Prüfung

des salzsauren grünen Oelauszuges und einer salzsauren Chlorophylllösung zeigte in der That, dass sich beide Substanzen ähnlich verhalten.

Verfasser glaubt die Beobachtung, dass speciell altes Sesamöl an Salzsäure eine in derselben mit grüner Farbe lösliche Substanz abgiebt, zum Nachweis von altem Sesamöl sowie von Sesamöl überhaupt (in Olivenöl) verwerthen zu können. Eine Beimischung von 5 bis 10 % Sesamöl zu Olivenöl konnte Verfasser mit dieser Reaction noch nachweisen. Zur Verschärfung der Reaction empfiehlt Verfasser, das zu prüfende Oel in flachem Gefässe einige Tage der Einwirkung von Luft und Licht auszusetzen.

O. Schweissinger*) berichtet über *Erkennung von sogenanntem Fischöl in Rüböl.* Farbenreactionen mit Laugen und Säuren, sowie auch das Einleiten von Chlor geben keine Anhaltspunkte für die Erkennung des Fischöles, wohl aber die Bestimmung der Verseifungszahl, der Jodzahl, der Nachweis von Lipochrom und die Isolirung des Cholesterins. Bei den quantitativen Reactionen wurde folgendes Resultat erhalten:

	Rüböl	Fischöl	Rüböl mit 20 % Fischöl
Spec. Gewicht b. 15° C.	0,915	0,931	0,919
Verseifungszahl d. Fett.	181	218	191
Smp. der Fettsäuren	21	26	23
Erstarrungspunkt	16	19	17
Jodzahl des Fettes	98	142	107

Ausser diesen Zahlen erwies sich die Isolirung der unverseifbaren Substanzen (im Rüböl Phytosterin, im Fischöl Cholesterin) und die Anstellung von Reactionen mit denselben als verwerthbar. Man verseift 10 g des Oeles mit KaOH und schüttelt die auf etwa 500 cc verdünnte Seife mit Aether mehrmals aus, der Aether wird abdestillirt und den Rest lässt man freiwillig verdunsten; man krystallisirt einmal aus Alkohol um und erhält das Cholesterin bezw. Phytosterin ziemlich rein krystallinisch. Cholesterin aus Fischöl schmilzt bei 146°; Phytosterin aus Rüböl bei 133°, die Mischung aus mit 20 % Fischöl versetztem Rüböl bei 135°. Mit grosser Sicherheit erhält man mit dem direct aus Aether gewonnenen, nicht umkrystallisirten Cholesterin die Lipochromreaction. Man löst nach Salkowski einige Krystalle des Cholesterins in wenigen Tropfen Chloroform und fügt concentrirte H_2SO_4 hinzu, es zeigt sich sofort Blaufärbung. Die vom Verfasser besprochenen Reactionen können auch theilweise dazu dienen, Thrane in Pflanzenölen nachzuweisen.

Nach Williams**) wird bei der von Guthrie vorgeschlagenen Methode zur *Bestimmung der Fettsäuren im Türkischrothöl* keine

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 713.
**) Chemical-News 61, 76.

freie Fettsäure gewonnen, sondern es wird die im Oel enthaltene Sulforicinusölsäure wieder erhalten. Wenn aber Guthrie's Annahme richtig wäre, so wäre das ein Nachtheil der Methode, weil bei einem garantirten Gehalt von z. B. 50 % freier Säure damit freie Sulfosäure gemeint ist, und die nach Guthrie's Methode ausgeführte Analyse, wenn freie Fettsäuren ohne Schwefel zur Auswägung kämen, natürlich geringere Zahlen gäbe. Da aber in Wirklichkeit die freien Säuren auch nach Guthrie's Methode Sulfosäuren enthalten, so ist es nicht möglich, alle Schwefelsäure durch Auswaschen zu entfernen und bei 100°, ohne dass Schwärzung eintritt, zu trocknen. Auch ist die Ricinusölsäure und mehr noch die Sulforicinusölsäure entgegen Guthrie's Annahme etwas löslich in Wasser, so dass beim Auswaschen Verluste entstehen. Analysen nach Guthrie's Methode ausgeführt, lieferten einmal um 8,5 % und einmal um 6,5 % niedrigere Ergebnisse als nach W.'s Methode.

Bestimmung der Fettsäuren im Türkischrothöl nach Guthrie*). Man verseift das Oel mit wässeriger Natronlauge in der Wärme, zersetzt mit H_2SO_4, erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbade und giesst die Fettsäuren auf ein gewogenes Filter, bringt mit heissem Wasser die im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren ebenfalls auf das Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe von Säuren frei abfliesst, trocknet bei 100° und wägt. Man erreicht hierdurch, dass die Sulfofettsäuren zersetzt und von H_2SO_4 befreit werden; man kann also, ohne dass Schwärzung eintritt, bei 100° trocknen. Da ferner die freien Fettsäuren in heissem Wasser so gut wie unlöslich sind, kann man sie durch das Wasser vollständig von der H_2SO_4 befreien. Endlich wird auch das im Türkischrothöl enthaltene freie Oel verseift und dessen freie Fettsäure wird gleichfalls bestimmt.

h. Acrylverbindungen.

Ueber Untersuchung von Oleïn. A. Körner**) schlägt zur Bestimmung von Mineral- oder Harzöl im Oleïn folgendes Verfahren vor: Man stellt zunächst das Verseifungsäquivalent des zu untersuchenden Oleïns fest, indem man etwa 1 g desselben in 50 cc säurefreiem Alkohol löst, 40—50 cc $^1/_{10}$-normal-alkoholische Kalilauge zusetzt, auf dem Wasserbade 10 Minuten zum Sieden erhitzt und den Ueberschuss des Kalis mit $^1/_{10}$-Normalsäure unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator zurücktitrirt. Schon bei diesem Versuche stellt sich ein eventueller Zusatz von unverseifbaren Bestandtheilen heraus; denn von dem Oleïn des Handels erfordern 100 Theile KaOH 541,9 Theile Oleïn. Darauf fügt man in einer Porzellanschale zu 3 bis 4 g des Oleïns etwas

*) Chemical-News 61, 52.
**) Deutsch. Chem. Zeitg. 1890, 5, 402.

mehr einer $^1/_{10}$- bis $^1/_2$-normalalkoholischen Kalilauge als nach dem Ergebniss des Vorversuchs zur Verseifung nöthig ist, wobei ein zu grosser Ueberschuss zu vermeiden ist, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne unter Zusatz von so viel ausgeglühtem, reinem Sande, dass eine körnige Masse entsteht. Die trockene Masse wird nun schnell in einen Kolben von 300 bis 400 cc Inhalt gebracht und mit etwa 150 cc Aether übergossen, alsdann auf dem Wasserbade unter Umschütteln vorsichtig zum Sieden erhitzt, wobei sich unter Zerfallen der bröckeligen Masse die Seife löst und der Sand sich zu Boden setzt. Sollte sich die Seife unvollkommen lösen, so kann man etwas Alkohol zufügen, doch ist ein solcher Zusatz, wenn möglich, zu vermeiden. Alsdann löst man eine solche Menge Quecksilberchlorid, dass auf 1 Theil des angewendeten Kalis etwas mehr als 2,42 Theile kommen, in möglichst wenig Aether, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Alkohol und fügt es dem völlig erkalteten Kolbeninhalte zu. Es scheidet sich sofort ein schwerer voluminöser Niederschlag von fettsaurem Quecksilber aus. Nach dem Absitzen filtrirt man die klare überstehende Lösung von dem Bodensatz, ohne aufzurühren, in einen Kolben von etwa 500 cc Inhalt; der Niederschlag wird darauf noch 3 bis 4 Mal mit je 30 bis 40 cc Aether unter kräftigem Umschütteln ausgewaschen und nach dem jedesmaligen Absitzen abfiltrirt. Die gesammte Aethermenge, die nun die unverseifbaren Bestandtheile des Oleïns neben geringen Mengen fettsauren Quecksilbers enthält, wird abdestillirt, bis das gesammte Volumen nur noch etwa 30 cc beträgt. Hierbei scheidet sich bereits meistens etwas von dem Quecksilbersalz ab. Der Rückstand wird nun in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand besteht aus einer geringen Menge fettsauren Quecksilbers, über welchem, je nach dem Gehalte, eine grössere oder geringere Menge Mineralöl etc. steht. Nach dem Erkalten fügt man 10 cc Petroläther — derselbe darf keine über 50° C. siedende Antheile enthalten — zu, rührt gut durch und filtrirt in ein Kölbchen von 100 cc Inhalt; nach 3- bis 4-maligem Auswaschen wird der Petroläther in einer Schale oder einem Tiegel verdampft und schliesslich der Rückstand gewogen. Das Resultat soll auf 2 bis 3 % mit dem durch Titration gefundenen übereinstimmen.

Ueber Oleate von G. M. Beringer*).

Als *Salbenbasis* wird *Natriumsulfoleat* empfohlen**), welches sich sehr leicht mit Wasser mischt, ferner schnell von der Haut absorbirt wird und sich vor allem durch sein bemerkenswerthes Lösungsvermögen auszeichnet. Dasselbe wird erhalten, wenn man Schwefelsäure unter Kühlung zu Ricinusöl setzt, die entstandene dickflüssige Verbindung mit Sodalösung behandelt, und das Ganze

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1026, 676 und Repertor. d. Pharmacie 1890, 101.

**) Pharm. Journ. 1890, p. 2, d. Apoth.-Ztg. 1890, V, 494.

in einem Scheidetrichter 24 Stunden unter häufigem Umrühren stehen lässt. Von den alsbald sich absetzenden 2 Schichten enthält die obere das milchartig fein zertheilte Natriumsulfoleat, welches fast neutrale Reaction und scharf bitteren Geschmack zeigt. Nach Verjagen des etwa 30 % betragenden Wassers bildet es eine vaselinartige Masse, die als Salbenbasis recht geeignet ist. Mit einer entsprechenden Menge Gelatine versetzt, giebt das Natriumsulfoleat ein gut klebendes Pflaster.

i. Aminbasen.

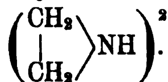
Ueber Spermin von M. Frenkel*). Professor Poehl in St. Petersburg hat unter dem Titel: „Spermin, ein neues Stimulans" eine Broschüre erscheinen lassen, wonach er aus den Hoden von Stieren und Hengsten Spermin, C_2H_5N isolirt haben will, deren salzsaures Salz er in sterilisirten 1 %igen und 2 %igen Lösungen in den Handel bringt. — Frenkel hat das Präparat, von dem 1 g sich auf etwa 80 Rubel stellt, analysirt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Das Sperminchlorhydrat von Poehl ist ein Präparat von schwankender Zusammensetzung. 2. Nicht ein Präparat zeigte eine Zusammensetzung, welche nur annähernd auf $C_2H_5N . HCl$ stimmte. 3. Die Präparate hinterliessen beim Eindampfen und Verbrennen beträchtliche Mengen mineralischer Substanzen von wechselnder Zusammensetzung. Verfasser fand bei einem Präparat 50,70 % Asche, vorwiegend bestehend aus Chlornatrium, neben beträchtlichen Mengen Kalium und Baryum; bei anderen 66,39 % Asche, bestehend aus 59 % NaCl, während Alkalisulfate und Magnesiumsalze den Rest bildeten. Ein ferneres Präparat gab 35,07 % Asche, darunter 22,20 % NaCl, der Rest $CaCl_2$, $CaSO_4$ und Na_2SO_4. 4. Alle Präparate enthielten Pepton; alle entwickelten, mit Bromlauge behandelt, in der Kälte reichlich Stickstoff (Ammonsalze? Harnstoff?), was bei Spermin nach Poehl nicht der Fall sein soll. — Die mit dem Präparate angestellten physiologischen Versuche sind werthlos, da es unbekannt ist, worauf der augenblicklich erzielte Effect zurückzuführen ist, auf das Pepton, auf die Salze, auf die durch Bromlauge sich zersetzenden Substanzen oder auf das angeblich vorhandene Spermin?! — Die Angabe Poehl's, er habe geringe Mengen Kochsalz der Lösung des „Sperminchlorhydrats" absichtlich zugesetzt, wird vorzüglich illustrirt durch die Thatsache, dass Frenkel in den Präparaten in runder Zahl bald 60, bald 50 oder auch nur 20 % NaCl fand.

Nach E. Ritsert**) ist das *Piperazidinum hydrochlor. Schering*, synthetisch nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren dargestellt, völlig rein und wahrscheinlich identisch mit

---

*) Chem. Ztg. 1890. 14. 1191.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 677.

dem wirksamen Princip der Hodenflüssigkeit, dem *Spermin*. Es ist vielleicht ein Doppel-Athylenimin



Nach A. W. Hofmann*) erwies sich die von der chemischen Fabrik E. Schering seit Kurzem in den Handel gebrachte, anfangs als Spermin, später als Piperazidin bezeichnete Base als identisch mit dem von Hofmann schon vor Jahren als ein Reactionsproduct zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid erhaltenen Diäthylendiamin,



Die Base schmilzt bei 104° und siedet bei 145 bis 146°.

W. Majert und A. Schmidt (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3718) zeigen, dass das Piperazin bezw. Diäthylendiamin identisch ist mit dem von Ladenburg auf anderem Wege dargestellten Aethylenimin. Diese Angabe wird von A. W. Hofmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3723) bestätigt. — Nach Ladenburg soll nun ferner das Aethylenimin identisch sein mit der sogenannten Schreiner'schen Base, dem Spermin, welches Schreiner im menschlichen Sperma entdeckte. Dies Spermin wollte bekanntlich Poehl (s. oben) aus Bullenhoden hergestellt haben und gründete darauf den genugsam bekannten schwungvollen Handel mit angeblichem Spermin. Schmidt hat nun durch die Bearbeitung von 50 Hoden nachgewiesen, dass das Schreiner'sche Spermin in frischen Bullenhoden überhaupt nicht enthalten ist! — Es wäre nun noch die Aufgabe zu lösen, das Schreiner'sche Spermin aus dem Blute Leukämischer in grösserer Menge herzustellen und mit dem Piperazin zu vergleichen. Ueber die physiologische Wirkung des letzteren bemerken die Verfasser, dass es Harnsäure bereits in der Kälte löst und beim Menschen eine belebende Wirkung auf das Nervensystem hervorruft. A. W. Hofmann (l. c.) empfiehlt, dem Diäthylendiamin, welches das Schicksal gehabt habe, mehrfach umgetauft worden zu sein, seinen alten ehrlichen Namen wiederzugeben. Durch eine solche Zurückerstattung werde die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und seine Lösekraft für Harnsäure nicht gemindert. — Zu derselben Frage erklärt noch A. Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 22, 3470), dass auch ihm die Identität des Diäthylendiamins (Piperazins) mit dem von ihm dargestellten Aethylenimin (C_2H_5N) oder richtiger Diäthylendiamin ($C_4H_{10}N_2$) sehr wahrscheinlich erscheint. Jedoch will er die Frage noch näher prüfen und gleichzeitig die Darstellung von Spermin in Angriff nehmen, da ihm die Identität auch dieses Körpers mit obigen Basen sehr möglich erscheint.

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3297.

k. Cyanverbindungen.

Aqua Laurocerasi. Durch 2 Versuchsreihen haben v. d. Bovenkamp und W. v. Eek*) nachgewiesen, dass ungeschnittene Blätter des Kirschlorbeers, der Destillation unterworfen, eine grössere Ausbeute an HCN geben, als geschnittene.

Burckhard **) bestätigt die von W. Laux gemachten Angaben bezüglich der *Ausbeute von Aq. amygdal. amar.* Die Mandeln wurden möglichst fein gestossen, dem Brei etwas Schwefelsäure zugefügt und nach Vorschrift von Hager's Kommentar zur Pharm. Germ. II (1883) p. 360, 361 etc. gearbeitet. 6 Pfund Amygd. am. lieferten oft 11 Pfund Aq. amygd.

Die früher von der Pharmakopöe bei der *Darstellung des Bittermandelwassers* verlangte 12stündige Maceration des Mandelbreies vor der Destillation ist durch das neue Arzneibuch in Wegfall gekommen. Da nach Versuchen von Thoms die Ausbeute durch mehrstündiges Maceriren erhöht werden soll, nach Angaben von Beckurts und Hirsch jedoch 12- bis 24stündige Maceration eine Verminderung des Blausäuregehaltes des Destillates um 5 bis 10 % zur Folge haben soll, wurden von H. Mühe***) zur Aufklärung der zwischen genannten Forschern bestehenden Widersprüche nachstehende Destillationsversuche ausgeführt. 3 kg Mandelkuchen wurden direct nach dem Pulvern und Einteigen der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die Ausbeute an Bittermandelwasser mit 0,1 % HCN betrug 7 kg. Eine gleiche Menge nach 6stündigem Stehen destillirt, ergab eine Ausbeute von 8,5 kg, während bei einem dritten Versuche die erst nach 12 Stunden erfolgende Destillation nur 8,33 kg lieferte. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine Macerationsdauer von 6 Stunden zur Spaltung des Amygdalins völlig ausreichend ist, dass aber andererseits bei 12stündiger Maceration die Ausbeute nicht in dem Maasse verringert wird, wie Beckurts und Hirsch angeben, vorausgesetzt dass man während der Macerationsdauer dafür sorgt, dass die Blase gut geschlossen ist.

Die bisher übliche Methode zur Bestimmung der Blausäure hat gleichfalls bei Neuauflage des Arzneibuches der modificirten Liebig'schen Methode weichen müssen, da letztere den Vorzug vor derjenigen der Pharm. Germ. II hat, dass man nur den Blausäuregehalt und nicht auch zugleich zufällig oder absichtlich darin enthaltene Chloride bestimmt.

Zur Titration von Blausäure mittels Kupfersulfat von Carl Kreuz†). Zur Erkennung der Endreaction, d. h. ob die Probeflüssigkeit eben blau gefärbt erscheint, benutzt der Verfasser ein kartenblattgrosses Stück dünnen Pergamentpapiers, welches man

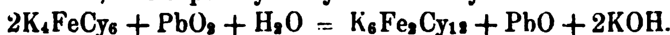
---

*) Ned. Tijdschr. v. Pharm. 1890, 57.
**) Apoth.-Ztg. 1890, V, 655.
***) Apoth.-Ztg. 1890, V, 708.
†) Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 1890, 44, 42.

hart an das Titrationsgefäss, und zwar an der dem Lichte zugekehrten Seite, anlegt, und hält das Gefäss gegen das Licht eines Fensters und sieht dann durch die Flüssigkeit, gleichzeitig auch das Weiss des seitlich hervorragenden Pergamentpapiers beachtend. Mit diesem einfachen Hülfsmittel nimmt man auch die schwächste Farbennuance selbst bei ungünstiger Beleuchtung wahr.

Ueber das sog. *Zinkquecksilberdoppelcyanid*, welches durch die Veröffentlichungen Lister's über seine antiseptischen Eigenschaften pharmaceutisches Interesse besitzt, berichtet W. R. Dunstan*).

Nach G. Kassner**) wird *Ferricyankalium* am praktischsten dargestellt durch Oxydation des Ferrocyankaliums mit bleisaurem Kalk, bei Gegenwart von CO_2. Durch Kochen mit Alkalicarbonaten wird der bleisaure Kalk zerlegt zu Bleisuperoxyd und Kalkcarbonat, Bleisuperoxyd oxydirt Ferrocyankalium:



$$2K_4FeCy_6 + PbO_2 + H_2O = K_6Fe_2Cy_{12} + PbO + 2KOH.$$

Das Aetzkali wird durch Einleiten der Kohlensäure in Carbonat überführt, gleichzeitig geht das Bleioxyd in Carbonat über, fällt mit dem Kalkcarbonat aus und dieser Niederschlag wird durch Glühen an der Luft zu bleisaurem Kalk regenerirt.

Es ist also auf diesem Wege möglich, den Sauerstoff der Luft unter vollständiger Wiedergewinnung aller zur Anwendung kommenden Stoffe zur Oxydation zu benutzen.

Ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes giebt G. Kassner***) an. Die Methode beruht auf der Beobachtung, dass Ferricyankalium in alkalischer Lösung bei Gegenwart von H_2O_2 Sauerstoff entwickelt, der sowohl vom Alkali als auch vom H_2O_2 herrührt, und dass das Ferricyankalium hierbei zu Ferrosalz reducirt wird.

Zur Ausführung des Versuches löst man Ferricyankalium in etwas Wasser, fügt eine so grosse Menge Kalilauge zu, dass nach beendeter Reaction noch ein Ueberschuss vorhanden ist, und setzt H_2O_2 in solcher Menge zu, dass die Menge zur Reduction des Ferricyankaliums sicher ausreicht; ist die Flüssigkeit farblos geworden, so entfernt man den Ueberschuss von H_2O_2 durch Erhitzen bis zum Sieden, übersättigt die abgekühlte stark verdünnte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Sulfocyanaten von H. Alt†). Die einzige gebräuchliche Methode zur Bestimmung von Rhodanverbindungen ist die Titrirung mit Silberlösung in saurer Flüssigkeit unter Anwendung von Eisenoxydalaun als Indicator.

---

*) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 20, No. 1025, 653; vergl. Repertor. d. Pharmacie 1890, 1, 78.

**) Chem. Ztg. 1889, 13, 1701—2.

***) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 182.

†) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1889, 22, 3258.

— Alt giebt eine gewichtsanalytische Methode an, die darauf beruht, dass die Rhodanwasserstoffsäure durch Oxydationsmittel glatt in Blausäure und Schwefelsäure verwandelt wird, welche letztere dann als $BaSO_4$ bestimmt wird. — Man löst das Sulfocyanat in Wasser, versetzt mit $BaCl_2$ in geringem Ueberschuss und säuert stark mit HNO_3 an. Nach kurzer Zeit erfolgt die Fällung des $BaSO_4$, schneller bei gelindem Erwärmen. — Es gelingt übrigens auch ganz gut, Rhodansalze in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu titriren. Die Zersetzung verläuft glatt nach der Gleichung:



$$6KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5HCNS = 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O + 5HCN.$$

Jedoch ist diese Methode wegen der sich entwickelnden Blausäure nicht zu empfehlen.

Die bekannte und viel angewandte Reaction *zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden* verläuft, wie Gerh. Krüss und H. Morath*) bei der näheren Untersuchung einer Methode zur spektrokolorimetrischen Eisen- bezw. Rhodanbestimmung fanden, durchaus anders, wie gewöhnlich angenommen wird. Dieselbe entspricht nämlich nicht der Gleichung: $FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$, sondern verläuft in folgender Weise: $FeCl_3 + 12KCNS = Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 3KCl$. Die Bildung der rothgefärbten Eisenrhodanidverbindung ist erst beendet, wenn auf ein Molekül Ferrichlorid zwölf Moleküle Rhodankalium zugesetzt sind. Das Doppelsalz Kaliumeisenrhodanid, $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$, wurde in prismatischen Krystallen erhalten, welche einen grünlichen Reflex besitzen und hygroskopisch sind. Die dunkelrothe Lösung des Salzes in reinem destillirten Wasser ist beständig. In absolutem Aether ist es unlöslich; in wasserhaltigem Aether wird es zunächst gelöst, erleidet aber schnell eine Zerlegung in seine Componenten, wobei sich das Rhodankalium in kleinen farblosen Krystallen ausscheidet, während Rhodaneisen in Aether gelöst bleibt. Ammoniumeisenrhodanid, $Fe(CNS)_3 . 9NH_4CNS + 4H_2O$, und Natriumeisenrhodanid $Fe(CNS)_3 . 9NaCNS + 4H_2O$, wurden ebenfalls dargestellt. Ersteres ist noch etwas hygroskopischer, letzteres jedoch weit beständiger und weniger hygroskopisch als das Kaliumsalz. — Ferner wurde ein Doppelsalz, $Fe(CNS)_3 . 3KCNS$ erhalten, indem eine neutrale Eisenrhodanidlösung (dargestellt durch Lösung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure) von bekanntem Eisengehalt mit so viel titrirter Rhodankaliumlösung versetzt wurde, dass auf 1 Fe genau 3 KCNS kamen. Ueber Schwefelsäure im Vakuum bildete das Doppelsalz kleine hexagonale, ausserordentlich hygroskopische Krystalle. Analog wurde das entsprechende Ammoniumeisenrhodanid der Formel $Fe(CNS)_3 . 3NH_4CNS$ erhalten.

*) Annal. d. Chem. 1890, 260, 193.

I. Amidderivate der Kohlensäure. (Harnstoff (Harn)).

W. v. Schröder*) berichtet über *Harnstoffbildung der Haifische.* Er kommt auf die früher gemachte Entdeckung zurück, dass es gelungen ist, aus allen Organen einiger *Rochen und Haifische* verhältnissmässig grosse Mengen von *Harnstoff* darzustellen. S. hat *Blut, Leber und Muskel* untersucht und gefunden, dass Blut am reichsten an Harnstoff ist. Es enthält 2,6 % Harnstoff und ist das harnstoffreichste Gewebe. Der Muskel von *Scyllium catulus* enthält 1,95 % Harnstoff im Mittel, während der Muskel des *Hundes* nur Spuren davon enthält. Die *Leber* enthält 2,67 % Harnstoff.

Zur Harnuntersuchung liefert Adolf Jolles**) einen Beitrag. Als beste Eiweissprobe ist nach ihm die mit Essigsäure und Ferrocyankalium zu bezeichnen, deren untere Empfindlichkeitsgrenze bei 0,0008 g Eiweiss in 100 cc Harn liegt. Die beste Methode der Ausführung ist folgende: 3 bis 4 cc des filtrirten Harnes werden in ein Reagenzglas gebracht, das gleiche Volumen einer 5 %igen Essigsäure und hierauf 2 bis höchstens 3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzugefügt. Die nächstempfindliche Probe ist die Heller'sche, sie zeigt noch 0,0015 g Eiweiss in 100 cc Harn an. Die unterste Grenze der Kochprobe liegt bei 0,01 g Albumin in 100 cc Harn; das Ansäuern mit Essigsäure erheischt grosse Vorsicht. Namentlich bei Harnen, die sich in beginnender Zersetzung befinden, kann schon der Zusatz von 2 Tropfen einer 10 %igen Essigsäure genügen, das Albumin in Acidalbumin überzuführen und so der Reaction beim Kochen zu entziehen. Zur quantitativen Bestimmung des Eiweisses ist die durch Fällung mit Pikrinsäure nach Esbach in den Fällen brauchbar, wo der Harn keine schleimig eiterige Beschaffenheit zeigt und der Eiweissgehalt nicht unter 0,1 % beträgt. Zum Nachweis der Gallenbestandtheile sind die Proben von Rosenbach und Huppert am empfindlichsten.

Zur *Kenntniss der ammoniakalischen Harngährung* hat E. Salkowski***) durch Taniguti feststellen lassen, dass die Zunahme an flüchtigen Säuren bei der Gährung des Harnes hauptsächlich eine Zunahme an *Essigsäure* ist. Die Abstammung der Fettsäuren führt S. auf Kohlehydrate zurück. Nach Udransky sind die Kohlehydrate auch die Muttersubstanz der aus dem Harn darstellbaren *Huminsubstanzen.* In diesem Falle müsste man erwarten, dass die Ausbeute an *Huminsubstanzen* aus gefaultem Harn sehr viel geringer sein müsste, sofern die Kohlehydrate auch die Muttersubstanz der hier auftretenden flüchtigen

---

*) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 14, 576.

**) Chem. Zeitg. 1890, 14, 669. Vergl. auch die Mittheilungen desselben Autors in der Wiener Med. Presse 1890, XXXI, 21 u. 22. (Repert. der Pharmacie 1890, 209).

***) Zeitschrift für physiologische Chem. 14, 470.

Säuren sind. Taniguti fand jedoch, dass die Menge der aus dem gefaulten Harn erhaltenen Huminsubstanzen erheblich grösser ist als die aus frischem Harn. Die huminartigen Substanzen aus gefaultem Harn sind mit denen aus frischem nicht identisch und bilden sich nicht aus Kohlehydraten, sondern aus anderen Harnbestandtheilen.

P. Miquel*) benutzt zur Bestimmung des Harnstoffs die von ihm gezüchteten Bacillen, welche ein *Harnstoff in Ammoniumcarbonat verwandelndes Ferment* enthalten. Man mischt die Harnstofflösung mit der fermenthaltigen Flüssigkeit und bestimmt sofort und dann nach 2stündigem Stehen bei 50° die Alkalinität. Das gefundene Ammoniumcarbonat wird auf Harnstoff umgerechnet.

Nach S. H. Smith**) wird der *Harnstoff nach der Hypobromitmethode* in dem von Eiweiss befreiten Harn bestimmt, indem man 5 cc Harn im Nitrometer durch 7—8 cc Hypobromitlösung zersetzt und die Anzahl Cubikcentimeter entwickelten Stickstoffs abliest. Die Hypobromitlösung wendet man immer frisch an und bereitet sie durch Lösen von 200 g Aetznatron in 500 cc Wasser und Zufügen von 1 cc Brom zu je 10 cc der Lösung. Da 5 cc einer 2%igen Lösung Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur und Druck 37,1 cc Stickstoff entwickeln, so erhält man den Procentgehalt Harnstoff im Harn durch Division der aus 5 cc entwickelten Menge Stickstoff durch 18,55.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Harnstoff, welche nur zum ärztlichen, klinischen Gebrauche bestimmt ist und auf exacte Resultate verzichtet, geben Heaton und Varey***) an. Aus einer gemessenen Menge Harn wird mittels Hypobromitlösung Stickstoff in Freiheit gesetzt und in einem als Eudiometer dienenden Kölbchen die durch den entwickelten Stickstoff verdrängte Luft über Wasser aufgefangen. Nach beendeter Gasentwickelung dreht man den mit dem Daumen verschlossenen Kolben um, öffnet, füllt den Kolben mit einer gemessenen Quantität Wasser und berechnet hieraus das Gewicht des Stickstoffs; hieraus — unter der Berücksichtigung, dass nur 92 % des gesammten Stickstoffs bei der Hypobromitmethode frei werden — berechnet man den Gehalt an *Harnstoff*.

Bestimmung von Harnsäure mit Bromlauge in der Wärme von Bayrac†). Das Princip der Methode, die Harnsäure mit Bromlauge in der Wärme zu bestimmen, beruht darauf, dieselbe mit Alkohol von Harnstoff und Kreatinin zu trennen und auf die isolirte Harnsäure in der Wärme bei 90 bis 100° Bromlauge einwirken zu lassen. Man verdampft 50 cc Harn im Wasserbade, scheidet durch Salzsäure die Harnsäure ab, indem man 5 bis 10 cc

*) Compt. rend. 1890, 111, 501.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1059, 294.
***) The Lancet 10, 5.
†) Compt. rend. 1890, CX, 7.

einer Säure (1:5) zusetzt, und wäscht dann mit Alkohol aus, welcher Harnstoff und Kreatinin löst, dagegen die Harnsäure ungelöst zurücklässt. Letztere löst man dann in 20 Tropfen Natronlauge und lässt schliesslich hierauf bei 90 bis 100° die Bromlauge einwirken.

In höchstens 2 Stunden lässt sich auf diese Weise eine Harnsäurebestimmung ausführen, während bekanntlich die bisher übliche, auf der Anwendung von Natriumcarbonat, Ammoniumchlorid und Salzsäure beruhende Methode 48 Stunden erfordert.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure in der Klinik empfiehlt E. Gotherlet*) das zur quantitativen Harnsäurebestimmung von Arthand und Butte vorgeschlagene Verfahren, welches auf der Bildung eines unlöslichen Kupfersalzes beruht, unter Herstellung folgender Reagentien:

a) Reagierlösung		b) Probierlösung	
Cuprum sulfuric. . .	2,968	Kalium ferrocyanat. . .	2,0
Natr. hyposulf. . . .	40,000	Acid hydrochloric. . . .	10,0
Natr. Kal. tartaric. .	80,000	Aq. dest. q. s. ad. . . .	100,0
Aq. dest. q. s. ad. .	1000,000		

Es werden nun von der Probierlösung eine Anzahl Tropfen auf eine weisse Porzellanplatte gesetzt. Dann werden von dem fraglichen, unfiltrirten und gleichmässig durchgeschüttelten Urin 20 cc in ein Becherglas pipettirt und, falls derselbe durch Abscheidung harnsaurer Salze trübe ist, zur Lösung des Niederschlages bis auf 50° C. erwärmt, hierauf 5 cc einer 10%igen Essigsäure hinzugefügt. Man lässt nun so lange Tropfen für Tropfen von der Reagierlösung in den Urin, der dabei geschüttelt wird, fallen, bis ein Tropfen dieser Mischung mit einem Glasstab auf einen Tropfen der Probierlösung auf der Porzellanplatte gebracht, plötzlich und vollständig sich in Rothbraun verwandelt. Die Differenz der Zahlen, welche man beim Ablesen der Decimalbürette vor und nach der Untersuchung gefunden hat, repräsentirt das Gesammtgewicht der im Urin enthaltenen Harnsäure. Jeder Zehnteltheilstrich entspricht 1 cg Harnsäure pro Liter untersuchten Harns.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Harnsäurebestimmung nach Fokker-Salkowski für normale und pathologische Harne von R. Pott**) Da die von E. Salkowski zur Bestimmung der Harnsäure empfohlene Silbermethode an grosser Umständlichkeit leidet, hat Verfasser Untersuchungen angestellt, um zu ermitteln, ob nicht die von Fokker angegebene, von Salkowski modificirte Methode ebenso genaue Resultate giebt. Die letztere Methode lässt die Harnsäure als harnsaures Ammoniak fällen und dieses dann in Harnsäure überführen. Die Untersuchungen ergaben, dass die

*) D. Med. Zeit. 1890, 432.

**) Aus Pfl. Arch. 45, 389; durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1890. 12. 222.

Differenzen nur sehr unbedeutende waren und dass das Fokker'sche Untersuchungsverfahren für normale und pathologische Harne sich gut verwenden lässt.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Harn empfiehlt W. Camerer*), wie bei dem von E. Salkowski herrührenden Verfahren, zunächst einen Silberniederschlag im Harn zu erzeugen, dann aber nicht die Harnsäure aus demselben zu isoliren, sondern den Stickstoffgehalt des Niederschlages zu bestimmen und hieraus den Harnsäuregehalt zu berechnen. Verfasser erhielt bei 10 Versuchen mit reiner Harnsäure, in alkalischer Flüssigkeit gelöst, befriedigende Resultate, ebenso auch bei einem Versuche, bei welchem einem Harn von bekanntem Harnsäuregehalt eine abgewogene Quantität reiner Harnsäure zugesetzt wurde.

Eine neue Eiweissprobe giebt Adolf Jolles**) an. Versetzt man etwa 8 bis 10 cc Harn mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und überschichtet diese Flüssigkeit vorsichtig mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten Chlorkalklösung, so tritt bei Gegenwart von nur sehr geringen Eiweissmengen an der obersten Ringfläche eine weisse Trübung auf; durch diese Probe lässt sich 0,01 % Eiweiss im Harn ermitteln. Da nun die Salpetersäureprobe weit empfindlicher ist, ihre Reactionsgrenze liegt bei 0,0015 g Eiweiss für 100 cc, so lässt sich durch Combination der obigen mit der Salpetersäureprobe der Eiweissgehalt eines Harnes leicht annähernd bestimmen. Zeigt nämlich ein Harn mittels der Salzsäure-Chlorkalkprobe keine Eiweissreaction, tritt hingegen nach dem Ueberschichten des Harns mit Salpetersäure ein Eiweissring auf, dann kann man mit Sicherheit annehmen, dass der Harn weniger als 0,01 % Eiweiss enthält. Fallen hingegen beide Proben positiv aus, dann versetzt man etwa 8 bis 10 cc Harn mit der gleichen Menge destillirten Wassers und stellt nunmehr in dem auf die Hälfte verdünnten Harne obige Probe an. Ist im letzteren Falle mittels der Salzsäure-Chlorkalkprobe keine Trübung sichtbar, dann beträgt der Eiweissgehalt des Harnes weniger als 0,02 %.

Ueber den Nachweis geringer Eiweissmengen in Bacterienharnen von A. Jolles***). Um geringe Spuren von Eiweiss durch die Essigsäure- oder Ferrocyankaliumprobe in Bacterienharnen nachzuweisen, empfiehlt der Verfasser, den Harn behufs Filtration — die durch Papier entweder gar nicht oder nur sehr schwer zum Resultate führt — mit Kieselguhr zu schütteln und zu filtriren, wobei ein klares Filtrat erhalten wird. Man hat bei diesem Verfahren zu berücksichtigen, dass durch Schütteln schleimig-eiteriger Harne, die reich an Leukocyten sind, mit

*) Aus Zeitschr. f. Biol 16. 84; durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1890. 12. 211.

**) Pharm. Post 1890, 23, 781.

***) Pharm. Post 1890, 23, 807.

Kieselguhr Spuren von Eiweiss auf dem Niederschlage haften bleiben. In diesem Falle genügt es, den Niederschlag mit warmer Kalilauge auszuwaschen, das Filtrat mit Essigsäure im Ueberschuss zu versetzen und die Probe in oben angegebener Weise auszuführen.

Bezüglich der *Fällung der Eiweissstoffe des Harnes durch einige sogenannte indifferente Körper* machte M. Boymond*) die Erfahrung, dass trübe Bacterienharne sich durch Schütteln mit Talk klären lassen, aber dass der Talk auch die Fähigkeit besitzt, zwar nicht das Serumalbumin, wohl aber das Globulin niederzureissen. Die gleichen Beobachtungen wurden bei Anwendung von Thierkohle, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat und Magnesiumoxyd gemacht. Wismuthnitrat zeigte die Fähigkeit, sowohl das Serumalbumin wie auch das Globulin zu fällen.

Eine Methode der Eiweissbestimmung im Harn von T. C. van Nüys und R. E. Lyons**). Da Eiweiss durch Almén'sche Gerbsäurelösung (4 g Acid. tannic., 2 cc Acid. acet. glac., 6 cc Aqua dest., 190 cc Alkohol von 50 %) vollständig aus Harn ausgefällt, Harnsäure dagegen selbst aus Harnen, welche sehr reich an dieser Säure sind, nur in minimalen Mengen niedergeschlagen wird, so erfährt man leicht die dem Gehalt an Eiweiss entsprechende Stickstoffmenge, wenn man den Gesammtstickstoff des Harns nach Kjeldahl bestimmt, aus einer zweiten Harnmenge durch Zusatz von obiger Gerbsäurelösung das Eiweiss entfernt und in einem aliquoten Theile des Filtrats wiederum den Stickstoffgehalt bestimmt. Die letztere giebt, mit 6,37 multiplicirt, die Menge des Eiweisses an. Ein grosser Ueberschuss der Gerbsäurelösung ist zu vermeiden. Im Allgemeinen wendet man auf 10 cc Harn 10 cc der Almén'schen Lösung an, filtrirt nach gutem Mischen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss und unterwirft 5 cc des Filtrats der Einwirkung von 10 cc concentrirter Schwefelsäure behufs der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung. Bei eiweissarmen Harnen genügen auf 10 cc Harn 5 cc der Gerbsäurelösung, eiweissreiche Harne werden zweckmässig vor Ausführung der Bestimmung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Unter einer grösseren Reihe von Versuchen betrug die grösste Abweichung, welche nach der neuen Methode gefunden wurde, gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung 0,0357 % bei 0,4399 % Eiweiss, die geringste Differenz 0,0006 % bei 0,0506 % Eiweiss.

Das Verfahren zur *maassanalytischen Bestimmung des Eiweisses im Harn* nach F. Venturoli***) beruht darauf, dass Quecksilberchlorid bei Gegenwart einer geringen Menge von Jodkalium in einem mit Essigsäure angesäuerten Harn erst das Albumin

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 5. Sér., XX, No. 11.
**) Amer. chem. Journ. 1890, XII, 336.
***) L'Orosi 1890, 13, 255.

fällt und dann erst auf das Jodkalium reagiert. 1 cc der Quecksilberchloridlösung (1 : 100) entspricht 0,0245 g Albumin, wie gewichtsanalytisch festgestellt wurde. Von dem zur Fällung des Albumins angewandten Quecksilberchlorid hat man 1 cc als durch das Jodkalium verbraucht abzuziehen. Enthält der Harn Alkaloïde, so fällt die Eiweissbestimmung natürlich zu hoch aus.

Trichloressigsäure zum Nachweis des Albumins empfiehlt sich nach Boymond*) hauptsächlich wegen seiner Empfindlichkeit, durch welche es Salpetersäure und Metaphosphorsäure übertrifft, sowie dadurch, dass die Reaction bereits in der Kälte eintritt. Man verwendet die Säure in flüssigem oder krystallinischem Zustande. Ein Fragment, in den Urin gegeben, fällt schnell auf den Boden des Reagierglases, löst sich dort und giebt je nach dem Gehalte an Albumin eine vollständige Trübung oder eine trübe Zone. Verwendet man die Lösung der Trichloressigsäure, so wird die Reaction nach Heller ausgeführt durch vorsichtiges Aufschichten des Harnes. Hier bildet sich dann der charakteristische Ring — indessen ohne Färbung hervorzurufen, wie die Salpetersäure. Ist der Urin reich an Uraten, so vermeidet man jeden Irrthum durch Verdünnung desselben mit Wasser.

Ueber den *Nachweis von Eiweiss in antipyrinhaltigem Harne* veröffentlicht Mercier**) eine Reihe von Beobachtungen.

Ueber eine Fehlerquelle beim Eiweissnachweis im Harn von Plicque und Patein***). Schon Marsault und Languepin machten früher auf einen neuen Eiweissstoff aufmerksam, welcher auch von den Verfassern beobachtet ist. Der Körper kann leicht zu Täuschungen beim Nachweis und bei der Bestimmung von Eiweiss im Harn führen. Der fragliche Eiweisskörper gerinnt durch Hitze, wird gefällt durch Alkohol, Salpetersäure, Kaliumferrocyanid, Essigsäure u. s. w., zeigt also die gleichen Eigenschaften wie das gewöhnliche Eiweiss, unterscheidet sich nur dadurch von jenem, dass es, durch Hitze coagulirt, auf Zugabe einiger Tropfen Essigsäure wieder aufgelöst wird. Patein macht darauf aufmerksam, dass Harne, die diesen neuen Eiweisskörper enthalten, gar nicht so selten sind. Nach Patein wird der Körper durch Salpetersäure gefällt, so dass hierin ein Mittel zu seiner Erkennung gegeben ist, indem das essigsaure Filtrat von dem durch Hitze ausgeschiedenen Eiweiss mit Salpetersäure versetzt und zum Kochen erhitzt wird, wobei bei Gegenwart des neuen Körpers ein Niederschlag entsteht. Da der Gegenwart des neuen Körpers im Harn vielleicht eine besondere diagnostische Bedeutung zukommt, so empfehlen Patein und Plicque noch bei Harnuntersuchungen, die beiden Eiweissstoffe getrennt namhaft zu machen und zu bestimmen.

---

*) Bullet. de Thérap. 1890, No. 5.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5 sér., tome XXI, No. 4, siehe a. Repertorium der Pharmacie 1890, 112.

***) Pharm. Centralb. 1889, 693.

P. Guttmann*) giebt an, dass die *quantitative Zuckerbestimmung im Harn durch Gährung* im Einhorn'schem Apparat für Harne mit höchstens 1 % Zuckergehalt sehr gut brauchbar sei, während bei zuckerreicheren, zu verdünnenden Harnen das Resultat der Bestimmung sehr ungenau würde. G. giebt folgendes Verfahren an: Man füllt in ein Standgefäss 100—120 cc Harn, versetzt mit 5—10 g frischer Hefe, nachdem man das spec. Gew. bei 15° festgestellt hat, lässt vergähren — bei mehr als 3 % zuckerhaltigen Harnen mindestens 48 Stunden —, weist die vollständige Vergährung nach und ermittelt wieder spec. Gew. bei 15°, berechnet hieraus Alkoholzunahme und hieraus Zuckergehalt.

Ueber den *Werth der Phenylhydracinzuckerprobe*. J. Geyer**) hat durch eingehende Versuche festgestellt, dass die Phenylhydracinprobe auch mit zuckerfreiem Harn ein positives Resultat liefern kann und daher zum Nachweis von Zucker als unzuverlässig erachtet werden muss.

Auch Fr. Moritz***) berichtet, dass aus grösseren Mengen *Harn gesunder Männer* mit Phenylhydracin Phenylglykosazon dargestellt werden konnte, so dass man aus diesem Befunde zu dem Schlusse berechtigt ist, der normale Harn enthalte Spuren von Traubenzucker. Zum Nachweis kleiner Zuckermengen, etwa 0,1 % ist nach M. nur die Gährungsprobe beweisend. Nach reichlichem Genusse von Fruchteis und Sect fand M. unter 8 Individuen bei drei einen positiven Ausfall der Gährungsprobe in dem zwischen der zweiten und vierten Stunde darnach entleerten Harn, doch ging die Glykosurie rasch vorüber.

Ueber die *linksdrehenden Eigenschaften des Harnes* von P. Carles†). Autor macht darauf aufmerksam, dass es gar nicht selten vorkommt, dass Harne im Polarisator keinen Zuckergehalt anzeigen, obwohl das Vorhandensein von Zucker mit Fehling'scher Lösung und Nylander'schem Reagens festzustellen ist. Dieser scheinbare Widerspruch findet seine Erklärung in dem Einflusse der Extractivstoffe, der Farbe, des Harnstoffs etc., welchen diese Körper auf die Ebene des polarisirten Lichtes ausüben, und mahnt zu grösster Vorsicht bei Harnuntersuchungen. Auch Peptone und Chininsalze würden Linksdrehungen hervorrufen. Autor untersuchte u. A. einen diabetischen Harn von 1,025 spec. Gewicht; derselbe enthielt im Liter 33 g Harnstoff, 2,27 g Gesammtphosphorsäure, keine Peptone, dagegen viel Harnsäure und harnsaure Salze. Die Ebene des polarisirten Lichtes lenkte er um 1,93° nach links ab. Dieser Harn hätte sogar 4,35 g Zucker im Liter enthalten können und würde im Polarisator doch 0° angezeigt haben. Mit Recht weist daher Autor darauf hin, dass

---

*) Deutsche Med. Wochenschr. 16, 7—9.

**) Wien. med. Presse 1889, 43.

***) Deutsches Arch. für Klin. Med. 1890, 46, 217 und Centralblatt für med. Wissensch. 1890, 755.

†) L'Union pharmaceut. 1890, No. 1.

der physikalischen Prüfung des Harnes im Polarisator immer auch die chemische parallel laufen muss.

A. Corvi*) berichtet über *maassanalytische Bestimmung der Chloride im Harn*. Die Chloride werden durch Silberlösung gefällt und der Ueberschuss der letzteren mit Ferrocyankalium zurücktitrirt. Als Indicator dient etwas Ferrisulfat. 1 cc $^1/_{10}$-Ferrocyankalilösung entspricht 0,0108 g Silber also 0,00355 g Chlor. Man nimmt 10 cc Harn, die man mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuert, und setzt dann 50 cc Silberlösung hinzu, die jedenfalls zur Fällung der Chloride ausreichen werden. In einem aliquoten Theil titrirt man dann das überschüssige Silber zurück.

E. Salkowski**) berichtet über eine von Ken Taniguti ausgeführte Methode der quantitativen Bestimmung des *Kreatinins im Harn*, welche den Vorzug hat, dass etwa vorhandenes *Kreatin* nicht entgeht, sondern mit als *Kreatinin* bestimmt wird. Der Harn wird mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Barytwasser gefällt, filtrirt, das möglichst barytfreie Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug mit Chlorzink und Natriumacetat versetzt. Das ausgeschiedene Kreatininchlorzink wurde gewogen, seine Menge mit $^{10}/_8$ multiplicirt und schliesslich auf seine Reinheit geprüft. Der Ausfall war erträglich und forderte eine vergleichende Prüfung des neuen Verfahrens mit dem älteren Neubauer'schen. Das Resultat der Versuchsreihe war ein sehr unbefriedigendes. In einigen Fällen gab die neue Methode erheblich höheren Werth, jedenfalls in Folge Mitbestimmung von vorhandenem Kreatin, aber in anderen Fällen blieb der Werth bedeutend zurück hinter dem, der die alte Methode gab, nur in wenigen Fällen zeigte sich annähernd Uebereinstimmung. Es müssen also in dem neuen Verfahren Momente vorhanden sein, welche unter Umständen einen Verlust an Kreatinin herbeiführen können.

Aceton-Bestimmung im Harn nach Ken Taniguti, berichtet von E. Salkowski***): 300 cc Harn mit 10 cc conc. Schwefelsäure versetzt, werden möglichst abdestillirt, das Destillat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit wird das Jodoform getrocknet und gewogen. Mit dem Ausdruck „Aceton" will S. übrigens nicht sagen, dass das Aceton im Harn präformirt sei, die Versuche zeigen vielmehr, dass im Harn kein Aceton vorhanden ist, sondern eine acetonbildende Substanz. Auffallenderweise erschien es dem Verf. öfters, als ob beim Auffangen des Destillats in einzelnen Fractionen von 50 cc und Fällung derselben, jede für sich, mehr Jodoform erhalten würde,

---

*) L'Orosi 1890, 13, 253.
**) Zeitschr. f. physiologische Chem. 14, 470.
***) Zeitschr. f. physiologische Chem. 1890, 14, 470.

als bei ununterbrochener Destillation bis zu Ende und Fällung des Ganzen. Die Ursache der Erscheinung ist noch unbekannt.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harne empfiehlt Stefan Kathrein*) nach kurzer kritischer Besprechung der bezüglichen Methoden von Gmelin, Heller, Ultzmann, Paul, Penzoldt, Rosenbach, Masset folgendes Verfahren zur schnellen und sicheren Erkennung geringer Mengen Gallenfarbstoffe im Harn. 4 bis 5 cc des frisch gelassenen oder etwas erwärmten Harnes werden tropfenweise mit 5, 6 bis 10 Tropfen Jodtinctur (1 : 10) versetzt und nach jedem Zusatze umgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Gallenpigmenten bewirkt die Jodtinctur eine schöne, deutlich ausgesprochene, olive Grünfärbung des Harnes. Durch Jodtinctur im Ueberschusse wird der Harn schmutzig braunroth. Im normalen Harne ruft der tropfenweise Zusatz von Jodtinctur bis zu 10 Tropfen anfangs Entfärbung der Jodtinctur, dann entsprechende klare Rothfärbung und nach weiterem Zusatze eine schmutzig braunrothe Färbung hervor.

Ueber die *„Jodzahl" der Harne und ihre Bedeutung für die Semiotik derselben* von Adolf Jolles**). Verfasser hat auf Grund der von ihm gemachten Wahrnehmung, dass die Jodbindung für jeden Harn (bei Einhaltung nachstehender Bedingungen) eine constante ist, sich mit der Frage über die Bedeutung der Jodzahl für die Semiotik derselben sehr eingehend beschäftigt und seine bezüglichen Untersuchungen auf mehr als 600 Harne ausgedehnt. Unter „Jodzahl" der Harne versteht Verfasser die Zahl, welche angiebt, wie viel Gramm Jod von 100 g Trockensubstanz des Harnes aufgenommen werden. Die für diese Untersuchungen nöthigen Reagentien bestanden in einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung, einer $^1/_{10}$ normalen Natriumhyposulfitlösung und einer Stärkelösung. — Es werden 10 cc des filtrirten Harnes in eine 100 cc fassende, mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehene Flasche gebracht, 4 cc Jodlösung zugesetzt und an einem dunklen Ort 18 Stunden stehen gelassen. Sollte nach einigen Stunden Entfärbung der Flüssigkeit eintreten, so lässt man noch eine bestimmte Anzahl cc von der Jodlösung zufliessen. Nach 18 Stunden ist die Reaction beendet, und es wird nun, unter Umschwenken, so viel Hyposulfitlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit schwach braun erscheint, dann wird, nach Hinzufügung von etwas Stärkelösung, zu Ende titrirt. Bei dunklen Harnen empfiehlt es sich, gleich von vornherein etwas Stärkelösung hinzuzufügen. Man berechnet aus der Menge der verbrauchten Hyposulfitlösung die Anzahl der wirklich verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, deren Stärke in Grammen bekannt ist, und findet auf diese Weise die Anzahl Gramme Jod = g, welche 10 cc Harn wirklich absorbirten. Es sei nun das spec. Gewicht des Harnes 5, so findet man die einem Liter dieses Harnes entsprechende Menge Trocken-

*) Pharm. Post 1890, 23, 845.
**) Wien. med. Wochenschr. 1890, 16.

substanz nach Haeser durch die Formel T = (5—1) 2330. Die Jodmenge, welche ein Liter absorbirt, ist g . 100, die Jodabsorption von 1 g Trockensubstanz ist demnach $\frac{g \cdot 100}{T}$, und die von 100 g $= \frac{g \cdot 10000}{T}$ oder Jodzahl $= \frac{g}{5-1} \cdot 4{,}292$. Die normalen Harnbestandtheile, welche an der Jodabsorption theilnehmen, sind: Harnsäure, Harnfarbstoff, namentlich Urobilin, und die Körper der aromatischen Fäulnissproducte, namentlich Phenole. Die Jodabsorption der Harnsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur keine vollständige, dennoch erreicht sie bei längerer Einwirkung die hohe Jodzahl 133,33. Die Jodabsorption der Harnfarbstoffe und der aromatischen Fäulnissproducte ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe, die Jodzahlen bewegen sich unter 30 und sind nicht constant, weil sich sowohl Additions- als Oxydationsproducte, und zwar in wechselnden Mengen, bilden. Die Jodzahl normaler Harne schwankt zwischen 4 und 5,5, und kann daher ein Harn, dessen Jodzahl unter 4 oder über 5,5 beträgt, als anormal bezeichnet werden. Mit der Zu- und Abnahme der Jodzahl steigt proportional auch die Harnsäure.

Nachweis des Quecksilbers im Harne und in organischen Flüssigkeiten. E. Brugnatelli *) empfiehlt zum Nachweis des Quecksilbers folgende Methode, welche sich selbst noch da mit Erfolg anwenden lässt, wo man Lösungen mit nur $^1/_{10}$ mg vor sich hat: Die zu prüfende Flüssigkeit säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an, setzt gepulvertes metallisches Kupfer oder reine Kupferfäden hinzu und erwärmt im Wasserbade 5 Minuten lang auf 50 bis 60°; dann wäscht man das Kupfer ab, giebt es in eine Porzellanschale, in welche man einen Tropfen einer 1 %igen Goldchlorürlösung bringt, bedeckt die Schale und erwärmt im Wasserbade. Das auf dem Kupfer niedergeschlagene Quecksilber verflüchtigt sich alsdann und reducirt das Goldchlorür.

m. Kohlehydrate.

Ueber die *Constitution der Cellulose* machten C. F. Cross und E. J. Bevan **) Mittheilungen.

Unterscheidung von Pergamentpapier und imitirtem Pergamentpapier von E. Muth ***). Echtes Pergamentpapier hat feucht und trocken nahezu die gleiche Festigkeit. Diese Eigenschaft erhält das Papier dadurch, dass bei der Pergamentirung die Faser zu gallertartiger Masse aufquillt, so dass nach dem Auswaschen und Trocknen die ganze Fläche als aus einer Masse bestehend betrachtet werden kann. Wird dieses Papier eingerissen, so lassen

*) Annali di chimica e di farmacol. 1889, 10, 285
**) Chemical News 1890, 61, 123.
***) Dingl. polyt. Journ. 1890, 71, 470.

sich selbst mit dem schärfsten Instrumente auf dem Risse keine Fasern erkennen. — Es kommt aber jetzt nachgemachtes Pergamentpapier in den Handel, welches einfach dargestellt wird, indem Sulfitzellstoff (Mitscherlich's Verfahren) möglichst dick im Holländer eingetragen und auf stumpfem Grundwerk gemahlen wird. Das so erhaltene Papier hat genau das gleiche transparente Aussehen wie Pargamentpapier, welchem es noch ähnlicher wird durch Behandeln der Faser im Holländer mit Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w., wobei dieselbe etwas aufquillt. Mit feuchten Stoffen zusammengebracht weicht es und reisst. Zur Unterscheidung taucht man fingerbreite Streifen des Papiers kurze Zeit in heisses Wasser. Das Pergamentpapier leistet dem Aufweichen Widerstand, es behält nahezu die gleiche Festigkeit, welche es im trockenen Zustande hat; nach dem Zerreissen ist die Rissfläche glatt wie abgeschnitten und zeigt beim Betrachten mit der Lupe sich etwas zackig. — Das imitirte Pergamentpapier weicht auf und leistet dem Zerreissen wenig Widerstand. Auf der Rissfläche lassen sich mit blossem Auge, deutlicher mit der Lupe, die einzelnen Fasern erkennen, wie dieselben im Papier gelagert sind.

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose theilt G. Lange*) eine neue Methode der Cellulosebestimmung mit. Dieselbe beruht auf der Beobachtung von Hoppe-Seyler, dass die Cellulose beim Schmelzen mit starkem Aetzalkali bis zu 200° nicht angegriffen wird. 30 bis 40 g Aetzalkali werden in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst und darauf mit 10 g der zu untersuchenden Substanz in einer geräumigen Retorte auf dem Oelbade erhitzt. Die Temperatur wird nach und nach auf 180° gesteigert und das Erhitzen eine Stunde fortgesetzt. Ist der Inhalt der Retorte auf ca. 80° abgekühlt, so wird derselbe mit heissem Wasser versetzt und vorsichtig in ein Becherglas übertragen. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, macht aber dann wieder mit sehr verdünnter Natronlauge alkalisch. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit und dem Auswaschen des Rückstandes (Cellulose) trocknet man, wägt und wäscht schliesslich das Ganze. Nach Abzug des Aschengewichtes vom Gesammtgewicht erhält man den Gehalt an reiner Cellulose. In einem Zeitraum von 5 bis 6 Stunden ist die ganze Bestimmung beendet. Verfasser fand mit 10 g Substanz bei vergleichenden Bestimmungen nach seinem und nach Schulze's Verfahren mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welch' letzteres durchweg geringere Resultate liefert als das von Lange, folgende Resultate:

	Nach Lange:	Nach Schulze:
Buchenholz	5,4 g Cellulose	5,1 g Cellulose.
Tannenholz	5,1 „ „	4,8 „ „
Eichenholz	5,5 „ „	5,2 „ „
Leichter Torf . . .	4,4 „ „	4,2 „ „
Pferdekoth	5,3 „ „	4,6 „ „
Rinderkoth . . .	4,55 „ „	4,35 „ „

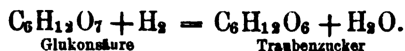
*) Zeitschr. f. physiol. Chem. XIV, 283.

Ueber *Callose, eine neue Grundsubstanz der Zellmembran* von Louis Mangin*).

Ueber *Holzgummi.* J. Wheeler und B. Tollens**) stellten das Holzgummi aus Buchenholzspänen dar, ferner aus Tannenholz und Jute, welche dasselbe in geringerer Menge lieferten. Die Zusammensetzung wurde zu $C_6H_{10}O_5$ ermittelt. Mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt giebt es eine kirschrothe Färbung, dieselbe, welche auch für Arabinose und Xylose charakteristisch ist, und geht hierbei in Lösung. Es ist verschieden von den als Lignin bezeichneten Stoffen des Holzes, welche sich mit dem Phloroglucin und Salzsäure bereits in der Kälte roth färben und sich hierbei nicht lösen.

Synthese des Traubenzuckers von E. Fischer***). Die von E. Fischer in seiner Abhandlung über die „Synthese der Mannose und Lävulose" besprochene d-Mannonsäure und die Glukonsäure lassen sich in einander umwandeln, indem jede dieser beiden Säuren beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° ein Gemisch von beiden liefert, gerade so wie Traubensäure und Mesoweinsäure beim Erhitzen mit Wasser.

Die Trennung der Mannon- und Glukonsäure gelingt, indem man durch Kochen der Lösung mit Brucin die Brucinsalze darstellt und die bis zur beginnenden Krystallisation des mannonsauren Brucins eingedampfte Lösung in siedenden absoluten Alkohol giesst, in welchem das mannonsaure Salz fast ganz unlöslich, das glukonsaure dagegen löslich ist. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Brucinsalz durch Baryumhydroxyd zersetzt. In der vom Brucin abfiltrirten Lösung wird das glukonsaure Baryum durch Schwefelsäure zersetzt, aus dem Filtrat die Glukonsäure gewonnen und gereinigt. Die so synthetisch erhaltene Glukonsäure ist mit der gewöhnlichen völlig identisch. Die Glukonsäure lässt sich nun leicht in Traubenzucker überführen. Man kühlt die wässerige Säurelösung bis zum Gefrieren ab, versetzt mit etwas Schwefelsäure und dann nach und nach mit Natriumamalgam. Dasselbe wird beim Schütteln rasch verbraucht und der Wasserstoff völlig gebunden. Durch häufigen Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure wird die Reaction dauernd sauer erhalten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Glukonsäure}}{C_6H_{12}O_7} + H_2 = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + H_2O.$$

Zur Isolirung des Zuckers wurde die Lösung schwach alkalisch gemacht, filtrirt, das Filtrat genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats verdampft und in heissen absoluten Alkohol eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze werden in etwas Wasser gelöst und nochmal so behandelt,

*) Compt. rend. 1890, CX, 12; Repert. d. Pharm. 1890, 233.
**) Annalen d. Chemie 1889, 254, 359.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 799.

bis die Krystallmasse keinen Zucker mehr enthält. — Aus der alkoholischen Lösung wurde durch wiederholten Zusatz von kleinen Mengen Aether beim längeren Stehen reiner krystallisirter, wasserfreier Traubenzucker erhalten.

Bei Berücksichtigung der synthetischen Darstellung der Mannonsäure ist man also jetzt im Stande, vom Glycerin und sogar vom Formaldehyd bis zum Traubenzucker zu gelangen.

H. Zeehuizen*) theilt einige Untersuchungen über die *Fehling'sche und die Nylander'sche Zuckerprobe* mit. Die Nylander'sche Probe verdient keine Empfehlung, da die Nylander'sche Lösung auch im normalen Harn schon während des Kochens einen schwarzen Niederschlag hervorbringen kann und weniger empfindlich als die Fehling'sche Probe ist. Eine 0,1 %ige Lösung von Traubenzucker gab mit der Nylander'schen Lösung nur eine schwach citronengelbe Farbe, doch keinen schwarzen Niederschlag, indess mit der Fehling'schen Lösung ein schön rother Niederschlag entstand. Auch die Trommer'sche Probe gab ein negatives Resultat. Verfasser schlägt vor, die Zuckerprobe im Harn auf die folgende Weise einzustellen: 1. Man entfernt, wenn nöthig, das Eiweiss. 2. Man wendet die Trommer'sche Probe auf die von Prof. Stokvis angegebene Weise an. Der Harn wird filtrirt, mit $^2/_3$ Volumen Kali- oder Natronlauge von 10 % gemengt und dann tropfenweise mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd von 5 oder 10 % versetzt. Löst sich der entstandene Niederschlag beim Schütteln nicht, so ist das Resultat der Probe negativ. Durch Filtration der Flüssigkeit kann man sich noch näher davon überzeugen, dass sie nicht blau, sondern höchstens schwach grün gefärbt ist. Diese Probe ist nicht empfindlich, doch ein negatives Resultat lehrt uns, dass keine grosse Menge Zucker, wie sie gewöhnlich bei Diabetes mellitus auftritt (0,4 % und höher), anwesend ist. Wenn das Kupferhydroxyd nicht gelöst wird, darf man nicht erwärmen, da der flockige Niederschlag von $Cu(OH)_2$ auch in normalem Harn sehr oft bei Erwärmung reducirt wird. 3. Fällt die Probe 2 zweifelhaft aus, oder ist ein ganz genaues Resultat erwünscht, so wendet man die Fehling'sche Probe an. 1 bis 2 cc Harn wird mit so viel frisch bereiteter Fehling'scher Lösung versetzt, dass die ganze Flüssigkeit fast ebenso blau ist als die Fehling'sche Lösung selbst, und dann erwärmt bis zur Siedehitze. Ist der Harn sehr dunkel gefärbt oder hat er ein hohes spec. Gewicht, so wird er vorher mit destillirtem Wasser verdünnt. Nach Verfasser ist diese Probe empfindlicher und zuverlässiger als die Nylander'sche Probe.

Ein unter der Bezeichnung „*Fruchtzucker*" von der Zuckerfabrik Maingau versandtes Präparat enthält nach E. Dieterich**): Rohrzucker 29,40 %, Invertzucker 40,80 %, Asche 0,10 %, Wasser 29,70 %.

---

*) Weekbl. v. h. Nederl. Tydschr. v. Geneeskunde 1890, 20, 461.

**) Helf. Annal. 1889, 84.

Beiträge zur Frage der Bildung von Invertzucker in Frucht- und anderen Sirupen der russischen Pharmakopöe von R. Hundrieser*). Derselbe sucht durch eine grössere Anzahl von Analysen die Abhängigkeit festzustellen, welche zwischen der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker und der Wirkungsdauer der in gegohrenen Beerensäften enthaltenen Säure besteht, und zwar sowohl beim Kochen dieser Säfte mit Zucker als auch beim Aufbewahren ihrer Sirupe bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Beerensäfte wurden in der üblichen Weise hergestellt und filtrirt, nach Vorschrift der Pharm. Russ. im Verhältniss von 5 Theilen Succ. zu 9 Theilen Zucker verkocht. Zu den Versuchen wurden Himbeer-, Kirsch-, rother und schwarzer Johannisbeer- und Berberissirup herangezogen. Die Resultate der vorliegenden Versuche bestätigen die allgemein bekannte Thatsache, dass der Säuregrad der Säfte, die Dauer der Einwirkung der Säure auf den Rohrzucker sowie die hohe Temperatur die Bildung einer grösseren oder geringeren Menge von Invertzucker in den Sirupen befördern. Dagegen lässt sich aus den Resultaten keine typische Regelmässigkeit der Zunahme der Invertzuckermenge und einer gleichmässigen Abnahme des Säuregehaltes feststellen. Dieser nimmt vielmehr in denselben Sirupen mit der Dauer des Kochens unregelmässig ab und ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, wie aus den umstehenden Tabellen ersichtlich ist.

Versuche, durch welche ermittelt werden sollte, ob in den Sirupen beim Aufbewahren in Kellerräumen aus dem noch zurückgebliebenen Rohrzucker weitere Bildung von Invertzucker erfolge, ergaben, dass dies in ziemlich bedeutendem Maasse der Fall ist. Da der Verfasser nach 14tägigem Stehen der Säfte im Keller eine solche Zunahme des Invertzuckers ermittelte, so ist anzunehmen, dass bei längerem Aufbewahren von Sirupen eine noch weitere Zunahme erfolgen wird. Hierauf ist bei der Analyse Rücksicht zu nehmen, wenn es sich darum handelt, eine Verfälschung von Sirupen, eingemachten Früchten u. a. mit Stärkezucker nachzuweisen. (S. auch die folgende Seite.)

Soldaini'sche Lösung zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers wird von E. Preuss**) empfohlen für Gemische von Rohrzucker und Invertzucker. Nach Scheller und Striegler wird ein haltbares Reagens von constanter Zusammensetzung dargestellt durch Lösen von 15,8 g $CuSO_4 + 5aq$ in einer heissen Lösung von 493,0 g $HKCO_3$; diese Lösung wird nach dem Erkalten zu 2000 cc aufgefüllt.

v. Raumer***) berichtet über *Untersuchung und Beurtheilung des Honigs* und hebt besonders folgende Punkte hervor: 1. Bei der Vergährung des Honigs ist ein Zusatz von Hefenährstoffen,

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 39, 33.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 331.

***) Vers. d. bayer. Vertreter d. angew. Chemie IX; durch Pharm. Centralhalle 31. 322.

Gegohrene Beerensäfte	Proc.-Gehalt an Säure, auf Aepfelsäure berechnet	Proc.-Gehalt an Glykose
Kirsche	1,59	0,50
Himbeere	2,08	0,50
Johannisbeere, rothe	2,91	0,39
„ schwarze	3,48	1,11
Berberis	4,29	0,77

Sirupe nach der Pharm. Russ.	Invertzucker						Freie Säure, auf Aepfelsäure berechnet.					
	Dauer des Kochens in Minuten						Dauer des Kochens in Minuten.					
	einmaliges Aufkochen	5	10	15	20	30	einmaliges Aufkochen	5	10	15	20	30
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kirsche	3,13	6,17	9,10	15,15	16,40	30,33	0,79	0,78	0,76	0,75	0,74	0,71
Himbeere	4,17	8,33	16,12	43,47	50,00	50,00	1,03	1,00	0,97	0,92	0,90	0,90
Johannisbeere, rothe	5,95	17,86	26,31	31,25	43,1	53,65	1,41	1,34	1,31	1,29	1,25	1,17
„ schwarze	7,87	20,00	34,48	43,48	55,55	62,50	1,74	1,72	1,71	1,68	1,63	1,57
Berberis	5,51	22,73	33,78	50,30	—	—	1,98	1,93	1,86	1,72	—	—

wie ihn Gastine vorschreibt, nicht nöthig, da eine wesentliche Weitervergährung der Dextrine bei unrichtiger Auswahl der Hefe trotzdem nicht möglich ist. 2. Bei der Vergährungsprobe ist durchaus nicht gleichgültig, welche Hefe verwendet wird. Weinhefe greift Dextrin am wenigsten an, Bierhefe mehr, bringt aber noch keine vollständige Vergährung zu Stande; bei Anwendung von Presshefe und richtiger Gährungstemperatur ist in den meisten Fällen eine vollständige Vergährung beobachtet, so dass v. R. vorschlägt, bei Honigprüfungen nur Presshefe zu verwenden.

O. Haenle*) berichtet, dass ihm wiederholt *Naturhonig mit Rechtsdrehung* vorgelegen habe. In zahlreichen Versuchen hat H. festgestellt: 1. Ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisationsebene nach rechts dreht, ist mit Stärkesirup verfälscht. 2. Ein Honig, der nach der Dialyse die Polarisation nicht nach rechts lenkt, ist mit Stärkesirup nicht versetzt.

Beiträge zur Kenntniss reiner Honigsorten giebt W. Mader**). Verfasser hat auf Veranlassung von Hilger die Frage zu lösen gesucht, ob der dextrinartige, rechtsdrehende Körper, der sehr häufig in Honigen beobachtet wird und den Verfasser mit dem Namen „Gallisin“ bezeichnet, ein regelmässiger Begleiter des reinen Honigs sei, oder ob ihn bestimmte Honigsorten ausschliesslich enthalten. Zu diesem Zwecke unter den von Sieben angegebenen Bedingungen ausgeführte Gährungsversuche ergaben, dass in allen Honigen ein durch Gährung je nach den Umständen schneller oder langsamer zerstörbarer rechtsdrehender Körper vorhanden ist, der sich deshalb leicht der Beobachtung entzieht, besonders wenn er in nur geringer Menge vorhanden ist. Ob gewisse Pflanzennektare besonders an seiner Bildung betheiligt sind, konnte nicht entschieden werden. Aus diesen Versuchen geht weiter hervor, dass alle Kriterien für reinen Honig, welche sich auf die Isolirung eines rechtsdrehenden Körpers aus dem Honige gründen, zu falschen Resultaten führen müssen. Nach eingehender kritischer Behandlung, namentlich der von Sieben (l. c.) vorgeschlagenen Untersuchungsmethode des Honigs, empfiehlt Verfasser bei der Honiguntersuchung folgenden Weg einzuschlagen: 1. Bestimmung des Trockenrückstandes und der Asche, da oft scheinbar consistente Honige verhältnissmässig viel Wasser und dementsprechend weniger Zucker enthalten. 2. Herstellung einer Lösung von 15 g Honig auf 100 cc und Polarisation dieser Lösung. 3. Bestimmung des Zuckers in 1,2 %iger Lösung nach Allihn. Eine Verfälschung mit Rohrzucker wird sich bei der Zuckerbestimmung und Polarisation bemerken lassen, doch ist ein Gehalt von 8 bis 10 % noch nicht als Verfälschung zu betrachten. Traubenzucker und Stärkesirup verschieben den Drehungswinkel in deutlicher Weise nach rechts. Um über die Natur des rechtsdrehenden Körpers Aufschluss zu erhalten, ist eine Vergährung

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 441.
**) Arch. f. Hyg. 1890, 400.

mit Hefe nöthig, und zwar eignet sich zur Unterscheidung der vorhin genannten Körper vom „Gallisin“ Presshefe, wenn nach der zweiten Inversion noch eine bemerkenswerthe Reduction stattgefunden hatte, im anderen Falle leistet Bierhefe bessere Dienste und lässt einen zweifelhaften Naturhonig leichter als solchen erkennen. Zur Reindarstellung des Gallisins wurden die Gährrückstände mit Bleihydroxyd, das mit Wasser angerieben war, versetzt, filtrirt, das Filtrat entbleit und mit Holzgeist (zur Entfernung von Eiweissstoffen) behandelt, aus dem Filtrat der methylalkoholischen Lösung wird das Gallisin durch Aethylalkohol ausgefällt, in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat hiervon zur Sirupdicke eingedampft. Der Sirup wird einige Male mit einer grossen Menge Weingeist durchgerührt, der kaum gefärbte Rückstand in Wasser gelöst, vollständig entfärbt und ebenso wie vorhin, aber mit absolutem Weingeist, behandelt; hierdurch zerfällt die anfangs zähe Masse zu einem weissen Pulver, das, mit wasserfreiem Aether abgewaschen, über H_2SO_4 getrocknet wird. Das „Gallisin“ ist ein schneeweisses, äusserst hygroskopisches Pulver, stickstofffrei und in seinem Verhalten gegen Reagentien mit dem von Schmitt aus dem Traubenzucker isolirten „Gallisin“ identisch, dagegen verhält sich das Gallisin des Verfassers bezüglich der Polarisation und des Reductionsvermögens abweichend von dem Schmitt'schen, so dass beide Körper als vollkommen identisch nicht bezeichnet werden können. Da Verfasser indess nur mit geringen Mengen des Gallisins arbeiten konnte, so müssen spätere Untersuchungen über die Identität beider Körper entscheiden.

Ueber die alkoholische Gährung des Honigs und die Metbereitung von G. Gastine*). Die Honiglösungen machen bekanntlich auch unter günstigen Bedingungen (was Verdünnung, Zusatz von Ferment etc. anbetrifft), die alkoholische Gährung nur schwierig in gewünschter Weise durch. Der Grund dieses Verhaltens ist darin zu suchen, dass der Honig keine beträchtlicheren Mengen an mineralischen und stickstoffhaltigen organischen Stoffen enthält, welche die nöthigen Nährstoffe für das Ferment abgeben. Der Aschengehalt des Honigs beträgt nicht über 0,05 bis 0,09 %. Verfasser suchte durch Zusatz von Ammoniaksalzen, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalium-, Magnesium- und Kalksalzen eine bessere Gährung zu erzielen; als am besten geeignet erwies sich ein Zusatz von 5 bis 7 g folgender Nährmischung auf je 1 Liter Honiglösung:

Zweibasisches Ammoniumphosphat	100
Ammoniumtartrat (neutral)	350
Kaliumbitartrat	600
Magnesia	20
Calciumsulfat	50
Kochsalz	3
Schwefel	1
Weinsäure	250

*) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1889, 20, 358.

Einwirkung der Phenole auf Honig von Anton Ihl*). Honig giebt, mit etwas wässeriger Phloroglucinlösung und viel concentrirter Salzsäure übergossen, nach einiger Zeit eine schwach röthliche, allmälig stärker werdende Färbung. Honig ebenso mit Resorcinlösung behandelt, giebt beim längeren Stehen unter zeitweiligem Umschütteln eine prächtig lichtrothe Färbung. Eine Honiglösung wird von wässeriger Anilinsulfatlösung nach einiger Zeit gelb gefärbt. Diese Reactionen rühren vermuthlich von aromatischen Verbindungen her, wie sie im Holze vorkommen.

L. Reuter**) berichtet über *Eucalyptushonig;* dieser in Eucalyptusgegenden gesammelte Bienenhonig enthält von Eucalyptusbestandtheilen Nichts und unterscheidet sich von gewöhnlichem Hönig nur durch rauhen unangenehmen Geschmack.

Ueber *Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel* von E. Merck***). Bei der Darstellung von Emetin erhielt Merck nebenbei zu etwa 5 % einen in grossen, glasglänzenden, monoklinen Prismen krystallisirenden Körper. Derselbe schmolz bei 163 bis 164°, zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und wurde bei der näheren Untersuchung als identisch mit Rohrzucker erkannt, dessen Vorkommen in der Ipecacuanhawurzel bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

H. Washburn und B. Tollens†) berichten über *krystallisirten Rohrzucker aus Maiskorn.* Das Vorkommen des Rohrzuckers im Mais wurde bisher vielfach bezweifelt, da es bis jetzt nicht gelungen war, denselben in Substanz abzuscheiden. Das ist nunmehr jedoch Washburn und Tollens gelungen. Der gemahlene Mais wurde mit 0,3 % Magnesia versetzt und mit 72 %igem Weingeist ausgekocht. Die filtrirten Auszüge wurden abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und durch Schütteln mit 1/3 Volumen Aether entfettet. Der Rückstand wurde zum Sirup eingedampft und mit Strontian ausgefällt. Die Strontianzuckerfällung wird mit schwachem Alkohol gewaschen, mit kaltem Wasser zerrührt und mit Kohlensäure behandelt. Die Zuckerlösung wird eventuell noch mehrmals mit Strontian ausgefällt zur Reinigung und mit Kohlensäure wieder zersetzt. Der schliesslich durch Verdunsten erhaltene helle Sirup krystallisirt entweder direct oder giebt mit absolutem Alkohol eine Sirupfällung, welche bald krystallinisch wird. Washburn und Tollens erhielten aus 2000 g amerikanischem Süssmais 10,5 g Rohrzucker, aus 1400 g badischem Mais nur 1,1 g Rohrzucker.

K. Farnsteiner††) berichtet über die *Einwirkung anorganischer Salze auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers.* Die Veränderungen, welche das Drehungsvermögen des Rohr-

---

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 3.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 258.
***) E. Merck's Jahresber. 1891.
†) Annal. d. Chem. 1890, 257, 156.
††) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3570.

zuckers in wässeriger Lösung durch die Gegenwart anorganischer Salze erfährt, sind von Interesse wegen der Fehler, die bei der optischen Bestimmung des Zuckers entstehen können. Es ergab sich, dass die Einwirkung der Chloride der alkalischen Erden und Alkalien durchweg in einer Verminderung des Drehungsvermögens besteht. Die Depressionen sind für die gleichen Salzmengen um so grösser, je kleiner das Molekulargewicht der Salze ist, und zwar sind sie umgekehrt proportional den Molekulargewichten. Diese Beziehungen bestehen jedoch nur innerhalb jeder Gruppe der Chloride. Für zwei Salze aus verschiedenen Gruppen haben sie keine Gültigkeit.

Boyer*) berichtet, dass beim Entfärben von Zuckerlösungen mit 5 % Knochenkohle nicht unerhebliche Erhöhung der Polarisation eintritt; dieselbe betrug 0,65—0,7, resp. 0,45—0,5, je nachdem gewöhnliche alkalische, neutrale oder mit Säuren ausgewaschene Knochenkohle angewandt wurde. Wendet man von der letzteren Knochenkohle statt 5 nur 2 % an, so wird der Fehler unmerklich.

Ueber Fucusol von K. Bieler und B. Tollens**). Die Verfasser haben das Fucusol in grösseren Mengen aus Seetang dargestellt und es einem genauen vergleichenden Studium mit reinem Furfurol aus Kleie unterzogen. Als Hauptergebnisse ihrer Arbeit sei hier folgendes mitgetheilt: 1. Das aus Seetangarten (Fucus vesiculosus, nodosus etc.) beim Destilliren mit Säuren entstehende sogenannte „Fucusol" ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von Furfurol und dem homologen Methylfurfurol. 2. Das Furfurol aus Fucus und seine Derivate (Hydramid, Furfurin, Pyroschleimsäure) sind identisch mit dem Furfurol aus Kleie und dessen Derivaten. 3. Das Methylfurfurol siedet bei 182 bis 184°, giebt eine orangerothe Reaction mit Anilinacetat, ein bei 87° schmelzendes Hydramid und eine bei 108° schmelzende Methylpyroschleimsäure, welche mit Schwefelsäure und Isatin eine schön grüne Reaction liefert. 4. Aus dem Fucus lässt sich ein Zucker abscheiden, welcher bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der Zucker lieferte ein Hydrazon, welches dem Rhamnosehydrazon ähnlich war, aber einen höheren Schmelzpunkt als dieses zeigte.

Neue Beziehungen zwischen der Zuckergruppe und den Furfurolverbindungen; Constitution des Methylfurfurols und des Isodulcits von Maquenne***). Verfasser gelangte zu der Ansicht, dass das Methylfurfurol in gleicher Weise ein Anhydrid eines mehratomigen Alkohols sein müsse, wie nach den Arbeiten von Kiliani und Tollens das gewöhnliche Furfurol ein Anhydrid der Arabinose darstellt. In der That bestehen zwischen dem Methyl-

*) Bull. assoc. Chim. 1890, 7, 358; durch Vierteljahrsschrift über die Fortschritte d. Chemie a. d. Geb. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1890, 5, 178.

**) Annal. d. Chemie 1890, 258, 110.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XX, 457.

furfurol $C_6H_6O_2$ und dem Isodulcit oder der Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ die gleichen Beziehungen wie zwischen dem Furfurol $C_5H_4O_2$ und der Arabinose $C_5H_{10}O_5$. Durch Destillation von Isodulcit mit der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 15 bis 20° B. entsteht dasselbe Methylfurfurol, welches der Verfasser auch durch Destillation von Fucus vesiculosus erhalten hat. Die Umwandlung des Isodulcits in Methylfurfurol ist aber keine vollständige, es werden nur etwa 6 % Methylfurfurol erhalten, aber dennoch kann diese Umwandlung zum Nachweis von Isodulcit dienen. Die auf Isodulcit zu prüfende Substanz (Pflanze oder Extract) wird in genügender Quantität mit Schwefelsäure von 20° B. destillirt, so dass einige Cubikcentimeter rohes Furfurol erhalten werden; dasselbe wird durch fractionirte Destillation von den flüchtigsten, an gewöhnlichem Furfurol reichen Antheilen befreit und giebt dann, wenn Isodulcit vorhanden gewesen war, unmittelbar mit Alkohol und Schwefelsäure die für Methylfurfurol charakteristische Grünfärbung. Diese Reaction gestattet jedenfalls, in einer grossen Anzahl von Pflanzen Isodulcit nachzuweisen, und es ist anzunehmen, dass dieser Körper eine grössere Verbreitung besitzt, als gewöhnlich angenommen wird. Wie auch schon von anderer Seite angegeben wurde, ist Isodulcit als α-Methylarabinose aufzufassen.

Ueber indifferente Manganverbindungen berichtet Eugen Dieterich*), und zwar giebt derselbe die folgenden Vorschriften. *Liquor Ferro-Mangani peptonati.* 100,0 Acid. citr. löst man in 50,0 Aqu. destill. und neutralisirt mit q. s. (etwa 20,0) Liquor. Ammon. caust. Andererseits bringt man: 24,0 Ferri peptonat. (Helfenberg) mit 15,0 Aqu. destillat. durch vorsichtiges Kochen zum Lösen, setzt zur heissen Lösung die Ammoncitratlösung und fügt dann eine Auflösung von 3,7 Mangan chlorat. cryst. ($MnCl_2 + 4H_2O$) in 10 Aquae destillat. und weiter folgende Mischung hinzu: 500,0 Aqu. destillat., 100,0 Cognak, 1,5 Tinctur. aromatic., 0,75 Tinctur. Cinnamom. Ceyl., 0,75 Tinctur. Vanillae, gtt. 2 Aether. acetic. Schliesslich bringt man mit destillirtem Wasser auf ein Gewicht von 1000,0.

Bei diesem Verfahren müssen die vorgeschriebenen Concentrationen genau eingehalten werden, im anderen Falle entstehen Fällungen, die erst durch längeres Erhitzen wieder in Lösung gebracht werden können.

Der so gewonnene Liquor ist von dunkelrother Farbe, im auffallenden Licht etwas trübe, im durchfallenden klar. Sein Geschmack ist angenehmer wie der der gleichen Präparate von Keysser und Gude; ausserdem enthält er in Wirklichkeit 0,6 % Fe und 0,1 % Mn, während die Präparate von Keysser bezw. Gude 0,26 und 0,42 % Fe, sowie 0,007 % und 0,036 % Mn enthalten.

Mangani-Saccharat, -Mannitat, -Dextrinat. 75,0 Kal. permang.

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 327.

pur. löst man unter Erwärmen in 4500,0 Aqu. destillat., nach dem Erkalten trägt man unter Rühren 45,0 Sacchar. alb. plv. ein oder mischt statt dessen 45,0 Spiritus hinzu und lässt 24 Stunden stehen.

Den nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen Niederschlag wäscht man durch Absitzenlassen und Abziehen der überstehenden Flüssigkeit mit destillirtem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man sammelt nun den Niederschlag auf einem Tuche, presst ihn bis zu einem Gewicht von 300,0 aus, verreibt ihn mit 900,0 Sacchar. alb. (Manniti, Dextrini) und fügt dann 225,0 Liquor. Natr. caust. Pharm. Germ. II. hinzu. Man erhitzt die Mischung im Dampfbade in bedecktem Gefässe so lange, bis ein entnommener Tropfen sich klar in Wasser löst und dampft schliesslich zur Trockne ein.

Die vorstehenden Verhältnisse ergeben eine Ausbeute von reichlich 1 kg eines 3%igen Präparates Nimmt man statt der vorgeschriebenen 900,0 nur 225,0 Zucker (Mannit oder Dextrin), so erhält man Verbindungen mit einem Gehalt von 10 % Mn.

Das 3%ige Saccharat bildet ein braunes Pulver, das sich leicht in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit löst. Concentrirte Lösungen sind haltbar, verdünnte dagegen scheiden nach einiger Zeit unlösliches Mangansaccharat aus, jedoch nicht bei Gegenwart von grösseren Mengen Zucker.

Mineralsäuren fällen aus der Lösung zunächst unlösliches Mangansaccharat, bei weiterem Zusatz findet Zerlegung der Verbindung und Lösung unter Bildung des entsprechenden anorganischen Salzes statt. Schwefelammon fällt fleischfarbenes Schwefelmangan aus, Ammoniak und Aetzalkalien bringen Veränderungen hervor. Kohlensäure scheidet bei längerem Einleiten die Verbindung aus. (Alle diese Reactionen giebt auch der Eisenzucker.)

Mannitat und Dextrinat zeigen dieselben Eigenschaften, nur gegen CO_2 verhält sich das Dextrinat anders, indem es durch dieselbe nicht gefällt wird. Auch sind verdünnte Lösungen dieser Verbindung haltbar, ohne dass dazu ein Ueberschuss an Dextrin erforderlich wäre. Manganidextrinat scheint demnach, entsprechend dem Eisendextrinat, die festeste unter den alkalischen Verbindungen zu sein. Die Aehnlichkeit mit dem Eisen zeigt sich bei den drei Verbindungen auch im Verhalten gegen Citronensäure: sie lassen sich damit neutralisiren, ohne dadurch ausgefällt oder zersetzt zu werden.

Liquor Ferro-Mangani saccharati. a) mit 0,2 % Fe und 0,1 % Mn, 20,0 Ferri saccharat. 10 % (Helfenberg), 10,0 Mangan. sacchar. 10 % (Helfenberg), 390,0 Aqu. destill., 240,0 Sirup. simpl. 340,0 Spirit. Cognak.

b) mit 0,6 % Fe und 0,1 % Mn, 60,0 Ferri saccharati (Helfenberg), 10,0 Mangan. sacchar. (Helfenberg), 410,0 Aqu. destill., 180,0 Syr. simpl., 340,0 Spir. Cognak.

Aromatisirung beider: 3,0 Tinct. Aurant. cortic., 0,75 Tinct.

aromatic., 0,75 Tinct. Cinnam. Ceyl., 0,75 Tinct. Vanillae, gtt. 2 Aetheris acetic.

Ein weniger süsses Präparat lässt sich leicht dadurch herstellen, dass der Sir. simpl. ganz oder theilweise durch Aq. destill. ersetzt und statt des Mangansaccharates das 10%ige Dextrinat verwandt wird. Ohne Zuckerüberschuss würde sich die Mangansaccharatlösung zersetzen.

Extractum Malti manganatum. 0,1 % Mn. 1,0 Mang. dextrinat. 10 % (Helfenberg) löst man durch Erwärmen in 4,0 Aqu. destill. und vermischt die Lösung mit 95,0 Extract. Malti (Helfenberg).

Extractum Malti Ferrato-manganatum 0,2 % Fe und 0,1 % Mn. 2,0 Ferri dextrinati 10 % (Helfenberg), 1,0 Mangandextrinat. 10 % (Helfenberg) löst man durch Erhitzen in 7,0 Aqu. destillat. und vermischt die Lösung mit 90,0 Extract. Malti (Helfenberg).

Zu den Malzextractvorschriften ist zu bemerken, dass nur das Eisen- und Mangandextrinat von der in jedem Malzextract vorhandenen geringen Säuremenge nicht zerlegt wird. Da nun die Vorschriften sich nur auf das Helfenberger Malzextract beziehen, so ist auch dieses bei der Bereitung anzuwenden, wenn die Präparate gelingen sollen.

Ueber Mannose von Emil Fischer und J. Hirschberger*). Die Mannose hat dieselbe Constitution wie die Dextrose. Sie ist, wie die Verfasser nachweisen, identisch mit der von R. Reiss aus der Steinnuss dargestellten Seminose, indem das Kohlehydrat der Steinnuss, das Seminin, durch Behandlung mit Säure in den Zucker übergeführt wurde. — Bei der Oxydation mit Bromwasser liefert die Mannose eine Säure der Formel $C_6H_{12}O_7$, die von den bisher bekannten Verbindungen dieser Formel verschieden ist und welche die Verfasser Mannonsäure nennen. Mit Bierhefe versetzt vergährt die Mannose und entwickelt bei Zimmertemperatur schon nach 10 bis 15 Minuten Kohlensäure; die Bildung von Aethylalkohol wurde nachgewiesen. — Bei dem niedrigen Preise der Steinnussabfälle (50 kg für 0,80 bis 1 Mark) und der grossen Ausbeute (ca. 33 %) an Zucker liesse sich vielleicht an eine technische Verwerthung denken, da allein in der Gegend von Schmölln in Sachsen-Altenburg bei der Fabrikation von Steinnussknöpfen jährlich 18- bis 20000 Centner dieser Abfälle erhalten werden sollen.

E. Fischer und F. Passmore**) haben aus *Steinnuss gewonnene Mannose* durch wiederholte folgeweise Anlagerung von Blausäure, Verseifung und Reduction *in Nonose*, den Zucker mit 9 C-Atomen verwandelt. Bemerkenswerth ist deren Gährfähigkeit, die der Heptose und Octose, ebenso den Pentosen abgeht, so dass diese Eigenschaft an die Dreizahl der Kohlenstoffatome geknüpft erscheint.

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 3218.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2226.

Emil Fischer und O. Piloty*) berichten über *kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose.* Die Rhamnose (Isodulcit) ist eine Methylpentose und hat im wasserfreien Zustande die Formel $CH_3.(CH.OH)_4.COH$, sie lässt sich wie die gewöhnlichen Hexosen in kohlenstoffreichere Zuckerarten überführen. Die Verfasser stellten dar die Rhamnomethylhexose oder einfach die Rhamnohexose, $CH_3.(CH.OH)_5.COH$, die Rhamnoheptose, $CH_3.(CH.OH)_6.COH$ und die Rhamnooktose, $CH_3.(OH.OH)_7.COH$. Diese Zuckerarten sind der Rhamnose sehr ähnlich; keine derselben ist gährungsfähig. — Durch Reduction der Rhamnose durch Natriumamalgam gelangten Fischer und Piloty zu einem fünfwerthigen Alkohol, dem Rhamnit. Der Rhamnit, $CH_3.(CH.OH)_4.CH_2.OH$, bildet prismatische, bei 121° schmelzende Krystalle. Er ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform und Aceton schwer, in Aether fast gar nicht löslich.

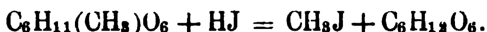
Ueber Xylose oder Holzzucker von J. Wheeler und B. Tollens**).

A. Günther und B. Tollens***) berichten über *Zucker aus Seetang.* Sie haben aus Seetang (verschiedenen Fucusarten) einen krystallisirten Zucker, die Fucose, erhalten. Die Fucose ist sehr löslich, schmeckt süss, bildet deutliche mikroskopische Nadeln, dreht sehr stark links und hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$. Sie ist demnach gleich zusammengesetzt mit der Rhamnose, aber durchaus verschieden von derselben.

Ueber zwei neue Zuckerarten der Quebrachorinde von C. Tanret†). Autor hat aus der Quebrachorinde zwei neue Zuckerarten isolirt, und zwar eine davon direct, die andere durch Spaltung der ersten. Das Verfahren der Darstellung ist folgendes: Grob gepulverte Quebrachorinde wird mit Kalkmilch eingetrocknet, dann mit 50%igem Alkohol erschöpft. Nach Abdestillation des Weingeistes wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiessig behandelt, aus dem Filtrat hierauf der Zucker mit ammoniakalischem Bleiacetat gefällt. Der Bleiniederschlag wird nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure entbleit und die Flüssigkeit zur Sirupsconsistenz eingedampft. Man löst dann in 90%igem Alkohol und fällt durch Aether: es scheidet sich eine klumpige Masse aus, welche mit Wasser aufgenommen wird; man verdampft wieder zur Sirupsdicke und stellt an einen kühlen Ort. Nach einigen Tagen ist der Sirup mit feinen Krystallen erfüllt, welche durch Trennung von der Mutterlauge, Auswaschen mit wenig stark verdünntem Alkohol, Entfärbung mit Thierkohle gereinigt werden. Tanret erhielt so aus einem Kilo Rinde einen Gramm krystallisirten Zuckers, welchen er Quebrachit nannte. Dem Quebrachit kommt die Formel $C_7H_{14}O_6$ zu. Erhitzt man Que-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3102.
**) Annal. d. Chem. 1889, 254, 304.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2585.
†) Compt. rend. 1889, CIX, 24.

brachit mit Jodwasserstoffsäure, so bildet sich Jodmethyl und ein neuer linksdrehender Inosit nach folgender Gleichung:



$$C_6H_{11}(CH_3)O_6 + HJ = CH_3J + C_6H_{12}O_6.$$

Der Quebrachit ist also der Monomethyläther eines Inosits.

Er krystallisirt in rhombischen, wasserfreien Prismen von sehr süssem Geschmacke, löst sich bei 10° in 1,7 Theilen Wasser, ist ziemlich löslich in kochendem Alkohol, auch absolutem Alkohol, unlöslich in Aether; sein spec. Gewicht bei 0° ist 1,54. Der Schmelzpunkt des Quebrachites liegt zwischen 186 und 187°; bei 210° liegt der Siedepunkt im Vakuum, bei welcher Temperatur der Körper in schönen Nadeln sublimiert; wir haben es hier also mit einer flüchtigen Zuckerart zu thun. Während Pinit, eine dem Quebrachit analog zusammengesetzte Zuckerart, rechtsdrehend ist, dreht Quebrachit die Ebene des polarisirten Lichtes um 80° nach links. Quebrachit gährt nicht unter dem Einflusse der Bierhefe, ist ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung, reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung; kochende verdünnte Alkalien und Säuren scheinen ihn nicht anzugreifen; durch Bleiacetat wird Quebrachit nicht, wohl aber durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Schwefelsäure löst Quebrachit in der Kälte nur schwierig unter geringer Färbung; bei 100° dagegen tritt unter stärkerer Färbung und Bildung von Quebrachischwefelsäure schnellere Lösung ein; Kalk- und Barytsalz der gebildeten Säure sind löslich, aber nicht krystallisirbar. Fügt man zu einer Salzlösung der Quebrachischwefelsäure basisches Bleiacetat, entbleit hierauf den Niederschlag, so erhält man freie Quebrachischwefelsäure, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht. Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Chlorzink erhitzt bildet Quebrachit einen bei 89° schmelzenden krystallisirbaren Ester. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht aus Quebrachit ein Nitroproduct, welches sehr unbeständig, unlöslich in Wasser ist und in der Hand geknetet weich wird. Entfernt man das bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Quebrachit gebildete Jodmethyl und destillirt die grössere Menge HJ ab und giesst auf den Rückstand eine Mischung aus Alkohol und Aether, so wird der durch Spaltung gewonnene Zucker ausgefällt. Die aus der Einwirkung der HJ auf Quebrachit durch Destillation erhaltene überschüssige Jodwasserstoffsäure besass einen ausgesprochenen Geruch nach Benzin; sie hatte demnach bereits begonnen auf die zweite Zuckerart einzuwirken; diese Beobachtung bestätigt die schon früher von Maquenne festgestellte Bildung von Benzin, wenn Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur auf Inosit einwirkt. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt Quebrachit dieselben Reactionen wie Inosit: der Qückstand löst sich in Wasser unter Gasentwickelung; es bilden sich ferner die rothen Rhodizonate von Calcium und Baryum. Der aus dem Quebrachit als Spaltungsproduct erhaltene linksdrehende Inosit wird in

feinen, glänzenden prismatischen Nadeln durch Umkrystallisation rein erhalten. Tanret nennt diesen Inosit „linksdrehenden Inosit" zum Unterschied vom gewöhnlichen Inosit, welcher inactiv ist. Sowohl die Reactionen wie Zusammensetzung, auch hinsichtlich des Gehaltes an Krystallwasser, sind bei beiden Inositen die gleichen: $C_6H_{12}O_6 . 2H_2O$. Der linksdrehende Inosit ist bei 12° löslich in 2,3 Theilen Wasser (der inactive Inosit in 10 Theilen), sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether; er schmilzt bei 238° (der inactive bei 218°), ist flüchtig wie Quebrachit, jedoch bei niedrigerer Temperatur; im Vakuum siedet er bei 250° und sublimirt gleichzeitig; er dreht endlich die Ebene des polarisirten Lichtes um 55° nach links. Durch die Isolirung dieses Inosits wird die Zahl der bis jetzt bekannten Inosite auf drei erhöht.

Ueber β-Inosit von Maquenne*). Autor hat früher bereits mitgetheilt, dass sich Pinit beim Erhitzen auf 120° mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und eine neue Zuckerart spaltet, welche er β-Inosit nannte, weil dieselbe bei der Oxydation dieselben Derivate lieferte wie gewöhnlicher Inosit. Die weitere Prüfung des β-Inosits ergab nun, dass derselbe mit dem gewöhnlichen Inosit isomer ist. Gesättigte Jodwasserstoffsäure reducirt bei Gegenwart von etwas rothem Phosphor bei 160 bis 170° den β-Inosit leicht unter Bildung theeriger, brauner Producte und einer in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibenden phenolartig riechenden Substanz. Letztere in ein unlösliches Jod-Derivat übergeführt, gab einen gelben, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirenden, bei 159° schmelzenden Körper. Derselbe lieferte bei der Behandlung mit heisser Salpetersäure Pikrinsäure und war somit identisch mit Trijodphenol, welches Autor schon früher aus Inosit erhielt und in reinem Zustande bei 156° schmilzt. Dieses Resultat beweist, dass auch dem β-Inosit die Formel $C_6H_{12}O_6$ zukommt; das Studium der ersterartigen Verbindungen liefert den Beweis, dass ein sechsatomiger Alkohol vorliegt. Endlich bleibt β-Inosit ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung und Phenylhydracinacetat, was die Anwesenheit von Aldehyd- und Aceton-Gruppen ausschliesst. Autor stellte Hexacetyl-β-Inosit $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$ sowie Hexabenzoyl-β-Inosit her und studirte das Verhalten dieser Körper; bei der Bestimmung der Essigsäure fand er davon in ersterer Verbindung 83,13 % (Theorie 83,33 %); in der zweiten Verbindung, welche in schönen weissen glänzenden Nadeln krystallisirt, 71,29 % Kohlenstoff (Theorie 71,64 %) und 4,68 % Wasserstoff (Theorie 4,48 %).

β-Inosit dreht die Ebene des polarisirten Lichtes um 65° nach rechts; es ist dies genau dasselbe Drehungsvermögen, welches β-Pinit besitzt. β-Inosit hat die gleichen chemischen Eigenschaften wie der Inosit aus Muskeln und Blättern, ist demnach, wie letztere, ein Benzolderivat bezw. ein Derivat des Hexa-

*) Compt. rend. 1889, CIX, 26.

methylens (C_6H_{12}). Physikalisch unterscheidet er sich durch grosse Löslichkeit, höheren Schmelzpunkt, krystallinische Form und das Drehungsvermögen. Von dem Tanret'schen Inosit aus Quebrachit unterscheidet sich der β-Inosit durch seinen Schmelzpunkt (letzterer schmilzt bei 247°, ersterer bei 238°), krystallinische Form und sein Drehungsvermögen (Tanret's Inosit dreht nach links). β-Inosit hat endlich andere Eigenschaften als die Girard'sche Metazodambose, welche nur um 6° nach rechts dreht, sowie die Borneodambose, welche inactiv ist. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Pinit ein Monomethylderivat des β-Inosits ist und demselben die Formel $C_7H_{14}O_6$ zukommt. Pinit ist somit isomer mit Bornesit und Quebrachit; also in Zusammensetzung und Eigenschaften ein vom Quercit total verschiedener Körper.

Stachyose, ein neues krystallisirbares Kohlehydrat von A. v. Planta und E. Schulze*). Dasselbe wurde aus den Wurzelknollen von Stachys tuberifera**) gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich, dreht das polarisirte Licht sehr stark nach rechts und schmeckt sehr schwach süsslich. Die wässerige Lösung der Stachyose ist ohne Wirkung auf die Fehling'sche Flüssigkeit, sie reducirt die letztere aber stark, wenn sie zuvor mit einer Mineralsäure erhitzt worden ist. Die lufttrockenen Krystalle der Stachyose haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$. — Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Stachyose rasch invertirt; unter den Inversionsproducten befindet sich Galaktose. Nach der Menge von Schleimsäure, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten wurde, ist anzunehmen, dass die Hälfte des bei der Inversion der Stachyose entstehenden Glykosegemenges aus Galaktose besteht. Welche Inversionsproducte neben letzterer entstehen, ist noch nicht festgestellt. Die Stachyose gehört zu den von Tollens als krystallisirbare Polysaccharide bezeichneten Kohlehydraten.

II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

1. *Benzolderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Ueber die *Bestandtheile der leichtest flüchtigen Antheile des Steinkohlentheers* hat Joachim Biehringer***) Untersuchungen angestellt.

Trinitro-m-isobutyltoluol ($C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_3$). Der „*künst-*

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1692.
**) Vergl. S. 92.
***) Dingl. polyt. Journ. 1890, 71, 78 u. 71, 184; s. auch Repertorium der Pharmacie 1890, 181).

liche Moschus“ wird nach A. Bauer*) durch Erhitzen von m-Isobutyltoluol mit einem Gemenge rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt. Derselbe bildet weisse bei 96° schmelzende Nadeln, ist nicht giftig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Selbst sehr verdünnte Lösungen haben starken Moschusgeruch. Mit Naphtalin verbindet sich das *Trinitroisobutyltoluol* durch einfaches Eindampfen der alkoh. Lösungen beider zu einer in weissen Blättchen krystallisirenden Verbindung. Die Homologen des Isobutyltoluols geben ebenfalls Trinitroverbindungen mit starkem Moschusgeruch. Trinitroisobutylxylol bildet weisse, bei 110° schmelzende Nadeln von starkem Geruch nach Moschus. Nach Berichten von Gehe & Co.** beeinträchtigen Säuren den Geruch des künstlichen Moschus sehr; das Gleiche wurde bei den rein alkoholischen Lösungen, die von selbst Neigung zum Sauerwerden zeigen, beobachtet. Dieses Verhalten stellt der Verwendbarkeit des Productes in der Parfümerie, wo es häufig mit sauer reagirenden Oelen zusammenkommt, gerade kein günstiges Prognostikon, zumal, wie es scheinen will, bei aller Feinheit und Intensität die Dauerhaftigkeit des Geruches fehlt, welche dem natürlichen Moschus eigen und eine unerlässliche Bedingung seiner Ausgiebigkeit ist. Vor der Hand ist nach Gehe & Co. eine ernstliche Gefährdung der Position des Tonquinischen Moschus nicht zu befürchten.

Zum Nachweise des Nitrobenzols in Liqueuren, Seifen etc. empfiehlt J. Morpurgo ***), in eine kleine Porzellanschale 2 Tropfen reiner flüssiger Carbolsäure (Acid. carbol. liquef.), 3 Tropfen destillirtes Wasser und ein erbsengrosses Stück Aetzkali zu bringen. Man erwärmt dies Gemisch zum Sieden, wobei es nicht verbrennen darf, und giebt in demselben Augenblick einige Tropfen der Nitrobenzol enthaltenden Flüssigkeit hinzu; es entsteht bei anhaltendem Kochen an den Rändern der Flüssigkeit ein karminrother Ring, der um so intensiver erscheint, je mehr Nitrobenzol zugegen ist. Dieser Ring nimmt mit gesättigter Chlorkalklösung eine smaragdgrüne Farbe an. Handelt es sich darum, Nitrobenzol in Gemischen aufzufinden, so werden Flüssigkeiten zunächst auf ein kleineres Volum eingedampft und mit etwas Kalkhydrat versetzt, nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether ausgezogen und der Auszug auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit einer kleinen Menge Wasser gut durchschüttelt und wie oben behandelt. Seifen werden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kalkhydrat behandelt und mit Aether ausgezogen. Nach den Versuchen des Verfassers sollen weder ätherische Oele noch andere aromatische Substanzen die oben besprochenen Reactionen geben.

Ueber das von J. D. Riedel in Berlin dargestellte *Thiol* hielt

*) Compt. rend. 1890, 111, 238.
**) Handelsber. von Gehe & Co. April 1890, 28.
***) Pharm. Post 1890, 23,258.

H. Thoms *) einen interessanten Vortrag in der Versammlung des Vereins Berliner Apotheker.

Nach Ritsert **) werden die *aromatischen Amine* bei Behandlung mit Permanganat zum grössten Theil unter Entwicklung von carbylaminartigem Geruch gespalten. Nach E. Kock ***) finden gleiche Reactionen auch bei Anwendung vieler anderer Oxydationsmittel statt.

Acetanilid. W. Schroeder †) berichtet über die Darstellung des Antifebrins im pharmaceutischen Laboratorium und giebt genaue Vorschriften, bietet aber wissenschaftlich nichts Neues.

E. Ritsert ††) meint, der Grund dafür, dass der *Schmelzpunkt des Antifebrins* von den verschiedenen Autoren sehr verschieden gefunden ist, sei in einer Verunreinigung durch höhere Homologe des Acetanilids zu suchen. Kaliumpermanganat, welches gegen Acetanilid indifferent sein muss, wurde von den meisten Handelssorten des Antifebrins reducirt. R. fand bei einem selbst sorgfältig gereinigten Antifebrin den Schmelzpunkt bei 114°. Als weitere rationelle Reactionen für Identität und Reinheit des Antifebrins empfiehlt R.: 0,1 zerriebenes Antifebrin löse sich in 1 cc concentrirter Salzsäure klar auf, scheide sich aber sehr bald als salzsaures Salz in feinen Nadeln wieder aus. Auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure bleibe das Gemisch farblos. 0,1 Antifebrin mit 2 cc concentrirter Salzsäure mehrere Male aufgekocht, nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzt, nehme eine blaue, wieder verschwindende Färbung an. Antifebrin mit Kalilauge gekocht, nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzt, geben rothviolette Färbung.

Zur *Identitätsreaction der Germ. III. auf Acetanilid* bemerkt H. Warnecke †††): Wenn man 0,1 g Antifebrin mit 1 cc Salzsäure eine Minute lang — zumal in dem vorgeschriebenen 20 mm weiten Probirrohr — kocht, so verdampft die Flüssigkeit und wir erhalten statt klarer Lösung einen Rückstand von salzsaurem Anilin. Man muss also weniger lange erhitzen, fügt 2 cc Carbolsäurelösung hinzu, worauf eine milchweisse Trübung eintritt, welche auf Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Chlorkalklösung in eine blauviolette — nicht zwiebelrothe — übergeht. Nach Uebersättigung mit Ammoniak erfolgt die indigoblaue Färbung. Ferner wird bemerkt, dass 0,1 g Acetanilid in zarten Blättchen oder Pulver sich in 1 cc Salzsäure nur vorübergehend löse, bei der leisesten Berührung der Lösung gesteht sie zu einem Brei aus langen dünnen Nadeln, welche auf Zusatz von Wasser wieder in die Blättchenform übergehen. Diese Krystalle sind nach

---

*) Apotheker-Ztg. 1890, 5, 150; s. auch Pharm. Ztg. 1890, 35, 44 u. 593.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 93.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 108.
†) Pharm. Ztg. 1890, 35, 323.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 306.
†††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 759.

Th. Salzer*) voraussichtlich salzsaures Acetanilid, das durch Wasser sofort wieder zerlegt wird.

Dieses Verhalten ist schon von Ritsert**) als gutes Unterscheidungsmerkmal zwischen Acetanilid, Methacetin und Phenacetin empfohlen.

Das Exalgin (Methylacetanilid) zeigt nach Ed. Ritsert***) das folgende Verhalten im Vergleich zu Methacetin, Phenacetin und Acetanilid.

	I. 0,1 g Substanz mit 1 cc conc. kalter Salzsäure	II. Zur Lösung I 1 Tropfen conc. Salpetersäure zugesetzt	III. Lösung I gekocht, erkaltet u. verdünnt mit 3 gtt. 3%iger Chromsäurelösung versetzt	IV. 0,1 g Substanz mit 5—6 cc kalter conc. HCl u. 1 cc 3%iger Chromsäurelösung versetzt	V. 0,1 g Substanz mit 1 cc Kalilauge gekocht, erkaltet mit 5—8 gtt. $KMnO_4$ versetzt, färbt sich	VI. Schmelzpunkt
Exalgin	löslich	farblos bleibend	gelb	gelb bleibend	dunkelgrün ohne Carbylamingeruch	100°
Methacetin	löslich	allmälig rothbraun	blutroth	sofort grün	alsbald braungelb	127°
Phenacetin	unlöslich	allmälig gelblich	blutroth	gelb, nach einigen Minuten grün	dunkelgrün	135°
Acetanilid	löslich, fällt aber gleich wieder aus	farblos bleibend	gelb	gelb, erst nach mehr. Stunden grün	dunkelgrün, dabei Carbylamingeruch	115-120° ?

Als einfaches Mittel zur Unterscheidung des Exalgins vom Acetanilid, Phenacetin und Methacetin dient hiernach die Löslichkeit in conc. Salzsäure und das Verhalten auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure. Ferner kann noch durch folgende Reaction eine Beimengung von Acetanilid im Exalgin gut nachgewiesen werden: Versetzt man nämlich die erkaltete, mit Kalilauge gekochte und dann verdünnte Lösung des Exalgins mit etwas Chlorwasser (frisch), so trübt sich die Lösung vorübergehend, bleibt 1 bis 2 Minuten farblos und nimmt dann eine rein

*) Pharm. Ztg. 1889, No. 72.
**) Pharm. Ztg 1889, 35, 794.
***) Pharm. Ztg. 1889, 34, 754.

kornblumenblaue Farbe an; Acetanilid ebenso behandelt, giebt auf Zusatz von Chlorwasser sofort die zwiebelrothe Färbung der Anilinreaction, welche Färbung mit der Zeit intensiver wird, aber nicht in Blau umschlägt.

Zur *Unterscheidung des Exalgins vom Antifebrin und Phenacetin* benutzt Hirschsohn *) die leichte Löslichkeit des Exalgins in Chloroform und das Verhalten dieser Lösung zu Petroläther. Zur Ausführung des Versuches übergiesst man 1 g des zu prüfenden Körpers mit 2 cc Chloroform — liegt Exalgin vor, so tritt klare Lösung ein, während Antifebrin und Phenacetin ungelöst bleiben — und fügt der klaren Lösung 20 cc Petroläther hinzu, welcher bei Gegenwart von 20 % Antifebrin oder 10 % Phenacetin nach kurzer Zeit krystallinische Ausscheidungen bewirkt. Die Gegenwart des Antifebrins kann auch durch die leichte Bildung des Bromacetanilids und der Isonitrilprobe schnell erkannt werden; zum Nachweise des Phenacetins kann ausser der besprochenen Löslichkeitsprobe auch das Verhalten gegen Salpetersäure (spec. Gewicht 1,38) benutzt werden, da bei Gegenwart von Phenacetin die Salpetersäure eine gelbe Lösung, bei grösseren Mengen eine Abscheidung giebt — Antifebrin und Exalgin bleiben farblos.

Die von E. Hirschsohn vorstehend angegebenen Reactionen sollen, wie Ritsert **) ausführt, die von ihm vorgeschlagenen an Schärfe wohl nicht übertreffen und namentlich auch nicht die Einfachheit theilen, welche in dem Verfahren liegt, aus der Löslichkeit von Acetanilid, Phenacetin, Methacetin und Exalgin in concentrirter Salzsäure und dann aus dem Verhalten gegen Salpetersäure die einzelnen Körper zu unterscheiden und namentlich auch den Nachweis von Beimischungen des Acetanilids (Ausscheiden von Krystallen) und Phenacetin (Gelbfärbung durch Salpetersäure) liefern zu können.

Zum *Nachweis des Essigsäurerestes im Antifebrin und Exalgin* übergiesst G. Kottmayer ***) 0,1 g Antifebrin in einem trockenen Reagensglase mit 5 g verdünnter Schwefelsäure (bereitet aus 98 Theilen Acid. sulf. conc. und 18 Theilen Wasser), erwärmt über einer kleinen Flamme zum Sieden und erhält das Gemisch darauf etwa 30 Secunden bei Siedetemperatur. Das Antifebrin wird hierbei in Anilinsulfat und freie Essigsäure gespalten; Sulfanilsäure bildet sich nur in untergeordneter Menge. In dem Reactionsproducte kann nun sowohl Essigsäure wie Anilin nachgewiesen werden. Einen Theil des erkalteten Gemisches versetzt man in einem trockenen Reagensglase mit dem gleichen oder $1^1/_2$fachen Volumen concentrirten Weingeistes und erwärmt vorsichtig, wobei der Geruch nach Essigäther wahrnehmbar wird. Den Rest der erkalteten Schwefelsäuremischung giesst man in die

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 17.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 116.
***) Pharm. Post 1890, 33, 473.

15- bis 20fache Menge Wasser und benutzt diese verdünnte Lösung zur Ausführung folgender Reactionen zum Nachweise des Anilins: 1. Ein Theil der Lösung wird mit etwas wässeriger Phenollösung versetzt, mit Natronlauge übersättigt und mit einigen Tropfen starker Natriumhychloritlösung unter kräftigem Schütteln gemischt, es tritt eine schöne, tief indigoblaue Färbung auf (Indophenolreaction). 2. Durch vorsichtigen Zusatz von frisch bereitetem Chlorwasser entsteht Violettfärbung. 3. Uebersättigt man mit Natronlauge und setzt dann Natriumhypochloritlösung zu, so erfolgt ebenfalls intensive Violettfärbung, zumeist mit starkem Rothstich. 4. Setzt man der verdünnten schwefelsauren Lösung eine geringe (nicht überschüssige) Menge Kaliumnitrit zu, übersättigt dann nach einigen Augenblicken mit Natronlauge, so bewirkt das Hinzufügen einiger Tropfen α-Naphtollösung eine gesättigte, tief orangerothe Farbe. Das gute Gelingen dieser Reactionen, mit Ausnahme der letzten, wird beeinträchtigt durch zu langes Kochen des Antifebrins mit der Schwefelsäure oder durch Verwendung unverdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen entsteht eine störende Menge von Sulfanilsäure, die für sich allein bei den Reactionen 2 und 3 Gelbfärbung zeigt. Diese giebt mit dem durch das Anilinsulfat bedingten Violett eine Mischfarbe, die je nach der Menge der Sulfanilsäure rothviolett ist oder sich einem ausgesprochenen Rothbraun nähert. Auf gleiche Art, wie beschrieben, lässt sich auch der Essigsäurerest des Exalgins, Methacetins und Phenacetins nachweisen.

Bezüglich der *Unterscheidung von Antifebrin, Exalgin, Methacetin und Phenacetin* fand im Gegensatz zu Ritsert und Weller G. Kottmayer *), dass alle vier Präparate die Carbylaminprobe geben, wenn man die Proben in weingeistiger Kalilauge unter gelindem Sieden löst, statt sie nur mässig zu erwärmen. Nach dem Erkalten wird die Isonitrilreaction am stärksten mit Antifebrin und Exalgin erhalten, weniger stark mit Methacetin und Phenacetin. Kottmayer theilt die genannten Präparate in zwei Gruppen: Antifebrin, Exalgin und Phenacetin, Methacetin. Den Kern dieser Verbindungen bildet Amidobenzol beziehungsweise Amidophenol, und hat es sich der Verfasser zur Aufgabe gestellt, beide Gruppen sowie die beiden Glieder jeder Gruppe scharf von einander zu trennen. Löst man nach Lüttke's Anweisung einige Centigramm Phenacetin oder Methacetin in 1 bis 2 cc starker Salzsäure und verdünnt mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser, so entsteht auf Zusatz geringer Mengen Eisenchloridlösung eine blutrothe Flüssigkeit, die beiden anderen Körper geben dagegen eine gelbliche Flüssigkeit. Verwendet man zur Lösung eines der Schwefelsäurehydrate in der Weise, dass die Probe mit etwa der 50fachen Menge Schwefelsäurehydrat 30 Secunden bei Siedetemperatur erhalten wird, so bekommt man nach früheren Versuchen des Verfassers eine Flüssigkeit, die bequem zum Nachweis

*) Pharm. Post 1890. 23, 517.

des Essigsäurerestes benutzt werden kann; es werden hierdurch Methacetin und Phenacetin von Antifebrin und Exalgin unterschieden, zugleich lässt sich mit dieser Probe feststellen, ob Exalgin oder Antifebrin vorliegt. Die entsprechend verdünnten sauren Lösungen der vier Körper hat der Verfassser der Einwirkung verschiedener Reagentien unterworfen; das Resultat dieser Versuche findet sich in beigefügter Tabelle zusammengestellt. Die Tabelle giebt genügende Unterschiede zwischen den beiden Gruppen

	Reagens	Antifebrin	Exalgin	Methacetin	Phenacetin
1.	Karbolwasser + NaOH-Lauge im Ueberschuss	keine Farbenveränderung, Indophenolreaction tritt erst nach Zusatz von Natriumhypochloritlösung ein		intensive Blaufärbung (Indophenolreaction tritt also ohne Zusatz des Oxydationsmittels ein)	
2. α	Frisches Chlorwasser	sogleich rothviolette Färbung, welche in Violett mit stark blauem Stich übergeht,	etwas verzögerte, durch Schütteln beschleunigte Violettfärbung	träge eintretende Violettfärbung	
2. β	nachher NaOH-Lauge im Ueberschuss	das sich schliesslich in ein schmutzig Gelbbraun verfärbt	fast sogleich schmutzig braun	tief dunkelbraune, klare Lösung	
3.	NaOH im geringen Ueberschuss und NaClO-Lauge	violett	verzögert (rascher beim Schütteln) eintretendes schmutziges Blaugrün	tief braun	
4.	$KaNO_2$ und NaOH im Ueberschuss und α-Naphtol	Bildung gelbrothen Azofarbstoffes	kein Azofarbstoff (ausser, wenn mit H_2SO_4 zu lange und zu stark gekocht wurde, wodurch p-Toluidin entsteht)	Azofarbstoff	
5.	Kalium-Wismuth-Jodid	keine Fällung	kopioser gelbrother Niederschlag	kein Niederschlag	

und zwischen Antifebrin und Exalgin; dagegen gelingt die Unterscheidung von Phenacetin und Methacetin nur bei grosser Uebung unter Berücksichtigung der Intensität der Reaction, wodurch der Werth dieser Reactionen für die Praxis sehr fraglich wird. Der Verfasser hat deshalb ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem

Reactionen mit wässerigen Lösungen angestellt werden. Die Lösungen stellt man sich durch Erhitzen überschüssiger Probe mit destillirtem Wasser her. Man lässt etwas abkühlen, giesst durch ein Baumwollbäuschchen und verwendet sofort einen Theil dieser Lösung (α) zu den vorzunehmenden Reactionen. Den Rest dieser Lösung lässt man ungefähr eine Stunde unter mehrmaligem Schütteln stehen, bis nach völligem Erkalten alles überschüssig Gelöste auskrystallisirt ist; man filtrirt wieder durch Baumwolle und verwendet auch diese Lösung (β) zu Reactionen, die in beistehender Tabelle näher erörtert sind und die der Verfasser für geeignet erachtet, um die in Rede stehenden Präparate von einander zu unterscheiden, namentlich wenn man die erhaltenen Niederschläge mit dem Mikroskop betrachtet.

<table>
<tr><th></th><th>Reagens</th><th>Antifebrin</th><th>Exalgin</th><th>Methacetin</th><th>Phenacetin</th></tr>
<tr><td>1.</td><td>Kalium-Wismuth-Jodid u. Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure</td><td>Lösung β. kein Niederschlag, bleibt klar</td><td>Lösung β. mässiger orangerother Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td></tr>
<tr><td>2.</td><td>Kalium-Quecksilber-Jodid und Ansäuern</td><td>Lösung β kein Niederschlag bleibt klar</td><td>starker Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td></tr>
<tr><td rowspan="2">3.</td><td rowspan="2">Bromwasser</td><td rowspan="2">kryst.-flockig. Niederschlag, der sich bei Zusatz der 5- bis 6fachen Wassermenge noch nicht löst</td><td rowspan="2">bei $1\frac{1}{2}$-2%ig. Lösungen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser leicht löst, verdünnt. Lösungen geben keinen Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td></tr>
<tr><td colspan="2">Lösung α (ziemlich heiss): pulveriger Niederschlag, der sich beim Schütteln zu Flocken ballt</td></tr>
<tr><td>4.</td><td>Phosphor-Molybdänsaures Natrium und Ansäuern</td><td>kein Niederschlag</td><td>starker gelblich weisser, käsig ballend. Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td><td>Lösung β. kein Niederschlag</td></tr>
<tr><td rowspan="3">5.</td><td rowspan="3">Jod-Jodkalium und Ansäuern (am besten wendet man nahezu normale Jodlös. an)</td><td rowspan="3">brauner Niederschlag, aus Tröpfchen bestehend</td><td rowspan="3">brauner kryst. Niederschlag</td><td>kaum eine schwache Trüb. durch abgesch. Tröpfchen</td><td>nach einig. Zeit krystall. gelbbrauner Niederschlag</td></tr>
<tr><td colspan="2">Lösung α (ziemlich heiss):</td></tr>
<tr><td>nach dem Abkühlen gering. Niederschlag von braunen Tröpfchen</td><td>nach dem Abkühlen reichlicher kryst. Niederschlag</td></tr>
</table>

E. Merck *) berichtet über *Sulfaminol (Thiooxydiphenylamin)*. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf die in Wasser gelösten Salze des m-Oxydiphenylamins. Es ist ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, leicht in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten, nicht in Wasser lösliches Pulver. Von Alkohol, sowie von Eisessig wird es aufgenommen, die Lösungen sind hellgelb gefärbt; beim Erhitzen bräunt es sich und schmilzt bei 155° C. In Berührung mit den Körpersäften zerfällt es in Schwefel und Phenol; da jedem dieser beiden Stoffe eine bedeutende antiseptische Kraft zukommt, so war anzunehmen, dass sich das Sulfaminol für medicinische Zwecke und besonders zum Ersatz von Jodoform eignen würde, ohne dabei die Schattenseiten dieses letzteren zu zeigen. Von Professor Kobert in Dorpat, welcher nach pharmakologischer Richtung hin Versuche machte, ist die völlige Unschädlichkeit dieses Körpers constatirt. Weitere Resultate sind abzuwarten.

Nach Heins **) wurden *verschiedene Derivate des Phenylhydrazins* auf ihre Wirksamkeit als Fiebermittel untersucht und zwar das *Diacetylphenylhydrazin, Acetylaethylphenylhydrazin, α-Monobenzoylphenylhydrazin, α-Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure, sym. Methylphenylacetylhydrazin, Acetylphenylcarbizin* und *Acetylphenylsulfocarbizin*. Alle Verdindungen erwiesen sich als Blutgift. Es ist die Giftwirkung des Phenylhydrazins nicht allein durch dessen reducirende Eigenschaften bedingt; aus der absteigenden Giftigkeit von Phenylhydrazin, Monoacetylphenylhydrazin, Diacetylphenylhydrazin ergiebt sich, dass mit der schrittweisen Ersetzung von H-Atomen durch organische Radikale die Giftwirkung entsprechend abnimmt. Es würde vielleicht ein Körper, indem auch das letzte H durch ein Radikal ersetzt wäre, ungiftig sein. Eine solche Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt. Als Derivate des Phenylhydrazins, die kein freies Wasserstoffatom enthalten, sind das von Freund und Goldschmitt beschriebene *Acetylphenylcarbizin* und *Acetylphenylsulfocarbizin* zu erwähnen. Aber auch diese ergaben wiederum die charakteristischen Veränderungen der rothen Blutkörperchen bei Dosen, bei denen eine Wirkung auf das Centralnervensystem noch nicht erkennbar war. Mithin scheinen sämmtliche einfacheren Phenylhydrazinderivate wegen ihrer *Blutgiftnatur* als *Nervina* bezw. *Antipyretica* unbrauchbar zu sein. Das *Antipyrin* zeigt physiologisch keine Verwandtschaft zum Phenylhydrazin. Offenbar hängt dies damit zusammen, dass durch den eigenartigen Anschluss des Pyrozolringes an den Benzolkern ein chemisch neues Individuum entstanden ist mit vollkommen neuen eigenartigen Eigenschaften.

*) Merck's Circular v. April 1890.
**) Berliner Klinische Wochenschrift 1890, 27, 47—48.

b. Phenole und Substitute derselben.

P. C. Plugge*) hat die *Brauchbarkeit von salpetrige Säure haltigem Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer OH-Gruppe am Benzolkern* bei einer grossen Anzahl verschiedenartiger aromatischer Verbindungen studirt, nachdem er schon früher nachgewiesen, dass verdünnte Lösungen von Phenol sich beim Erwärmen mit dem Reagens intensiv violettroth färben. Das Reagens wird erhalten durch Lösen von 1 Th. Hg in 2 Th. HNO_3 (1,42 sp. Gew.) und Verdünnen mit 2 Vol. Wasser. Das vorläufige Resultat der Versuche Plugge's ist Folgendes: 1. Die hydroxylfreien Benzolderivate geben die Reaction nicht oder erst nach vorhergehender chemischer Umsetzung in hydroxylhaltige Derivate. 2. Die Benzolderivate mit einer Hydroxylgruppe am Kern geben die Reaction. 3. Die Stellung der Hydroxylgruppe in Bezug auf andere Seitenketten scheint keinen Einfluss auf die Reaction zu haben, mit Ausnahme der Naphtalin- und Chinolinreihe. 4. Ueber die Natur und die Zusammensetzung des rothen Stoffes, der bei dieser Reaction auftritt, sind noch nähere Untersuchungen nöthig; die Farbe ist nicht überall dieselbe, sie ist bald pomeranzroth, bald weinroth bei violettroth. Bei manchen Körpern wie Vanillin, Vanillinsäure, Eugenol und Ferulasäure erst roth und dann blauviolett. Ausser durch verschiedenen Farbenton unterscheiden sich die rothen Producte auch durch verschiedene Löslichkeit in Aether, in welchem der Farbstoff manchmal löslich in anderen Fällen unlöslich ist. Auch die Derivate der Indolreihe, der Di- und Triphenylmethanreihe, der Anthracen-, Naphtalin-, Pyridin- und Chinolinreihe behält das Reagens seine Gültigkeit und zwar übt die Structur von isomeren Verbindungen einen Einfluss aus. So wird α-Naphtol auch in sehr verdünnten Lösungen roth gefärbt, β-Naphtol giebt dagegen eine gelbe Farbe.

Nach Berichten von Gehe & Co.**) ist das Interesse für *synthetische Carbolsäure* merklich gesunken, seitdem man erkannt hat, dass sie auch die Eigenschaft des Rothwerdens besitzt. Es ist ja richtig, dass der synthetischen Carbolsäure noch einige Vorzüge zugesprochen werden müssen; dieselben sind jedoch nicht wesentlich genug, den bestehenden bedeutenden Preisunterschied aufzuwiegen, zumal durch die Untersuchungen im Kaiserlichen Gesundheitsamte***) festgestellt worden ist, dass die desinfectorischen Eigenschaften der beiden Carbolsäuren gleich sind.

A. Schneider†) brachte *gewöhnliche* und sog. *synthetische* Carbolsäure mit metallischem Kupfer zusammen. Die synthetische Carbolsäure nahm nach einigen Tagen eine lebhaft rothe Färbung an, die nach 3 Monaten noch beständig war. Die gewöhnliche

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 91.
**) Handelsbericht v. Gehe & Co., April 1890, 41.
***) Vergl. Arb. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes, Bd. VI, Heft 1.
†) Pharm. Centralh. 1890, 31, 68.

Carbolsäure färbte sich mit Kupfer auch schnell roth, später braun. Darnach glaubt Schneider, dass die Annahme, das Rothwerden der Carbolsäure sei auf geringe Verunreinigung mit Kupfer, von kupfernen Destillierapparaten herrührend, zurückzuführen die, grösste Wahrscheinlichkeit habe.

Ein einfaches Verfahren zur *Prüfung von Acid. carbol. liquef.* besteht nach G. Loof*) darin, dass ein Präparat von 100 Theilen Acid. carbol. krystall., zu dem behufs Verflüssigung mehr als 11 Theile Wasser gegeben sind, beim Schütteln mit einem gleichen Volum Chloroform eine trübe Mischung liefert, die nach einiger Zeit Wasser an der Oberfläche abscheidet.

Maassanalytische Bestimmung des Phenols nach J. Messinger und G. Vortmann**). Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkalische Phenollösung werden auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod verbraucht. Darauf lässt sich folgende *maassanalytische Bestimmung der Carbolsäure* gründen. Man löst 2 bis 3 g der zu untersuchenden Carbolsäure in so viel Natronlauge, dass auf 1 Molekül C_6H_5OH mindestens 3 Moleküle NaOH kommen, verdünnt auf 500 cc, bringt von dieser Lösung 10 cc in ein Kölbchen, erwärmt auf etwa 60° und lässt von einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung so viel hinzufliessen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 500 cc, filtrirt einen aliquoten Theil (etwa 100 cc) ab und titrirt das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung. Die verbrauchte Menge Jod, mit 0,123518 multiplicirt, ergiebt die Menge an reinem Phenol.

John Muter***) berichtet, dass er bei seiner früher beschriebenen Methode zur *Bestimmung der Carbolsäure im Desinfectionspulver* statt 200 cc 5 %iger Natronlauge 150 cc 10 %iger Lauge nimmt. Wasserfreies Kresol absorbirt aus der Salzlösung ca. 5 % Wasser, was beim Messen der Säuren über der Salzlösung zu berücksichtigen ist. Die angegebene Salzprobe kann zur Ermittelung grober Verfälschung mittels Wasser dienen, da wirklich wasserfreies Kresol, mit 3 Vol. gesättigter Salzlösung geschüttelt, eine Volumvermehrung von 5 % zeigt; für genaue Versuche zieht M. das Abdestilliren des Wassers vor, wobei nur geringe, zu vernachlässigende Mengen Kresol übergehen. Zum Nachweis und annähernder Bestimmung des Naphtalingehaltes schüttelt M. 50 cc Carbolsäure mit 200 cc 10 %iger Natronlauge. Das Naphtalin schwimmt, nachdem die Säuren gelöst sind, oben auf.

Darstellung von *Pikrinsäure aus rohen Phenolen.* Som de Berg †) giebt folgendes Verfahren an: 1. Das rohe Phenol wird

*) Apoth. Zeit. 1890, V, 263.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23. 2753.
***) The Analyst 15, 63.
†) Pharm. Ztg. 1890, 35, 324.

mit einer dem Gehalt an Phenol entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, das Gemisch in Wasser gegossen, in welchem die Phenolsulfosäure sich löst, andere Producte zum grössten Theil sich ausscheiden. Die Lösung der Phenolsulfosäure wird mit Salpetersäure nitrirt, zur Sirupsconsistenz eingedampft und in Wasser gegossen, worin Pikrinsäure sich ausscheidet. 2. Man behandelt das rohe Phenol mit überschüssiger Schwefelsäure und giesst in Wasser und fügt den eingedampften Sulfosäuren nun soviel Salpetersäure hinzu, als dem Gehalt an Kresolsulfosäuren entspricht. Das Nitrokresol scheidet sich aus, worauf die abdekantirte Phenolsulfosäure mit Salpetersäure zu Pikrinsäure nitrirt wird. 3. Man behandelt rohes Phenol mit überschüssiger Schwefelsäure und giesst in Wasser, dampft die Lösung ein und nitrirt, den erhaltenen Kuchen von Trinitrophenol und Trinitrokresol bringt man in Wasser von 90 bis 100° C. mit 12 % Schwefelsäure; hierbei bleibt die Pikrinsäure allein fest und lässt sich abtrennen.

Zur Prüfung des Phenacetins. J. Lüttke*) fand, dass die von B. Fischer zusammengestellten Prüfungsmethoden für Phenacetin keinen völligen Aufschluss über die Reinheit desselben geben, da die Orthoverbindungen des Phenacetins, sowie Diamidophenole resp. Diamidophenetole hierbei nicht gefunden werden. Zum Nachweis der Orthoverbindung werden etwa 15 g Phenacetin durch anhaltendes Kochen mit 25 g verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch salzsaures Amidophenetol entsteht. Dieses wird mit concentrirter Natronlauge zersetzt und das auf der wässerigen Lösung schwimmende Oel auf seinen Siedepunkt geprüft. Der Siedepunkt 242,5 zeigt die Reinheit des Körpers an. Die salzsaure Lösung des Amidophenetols giebt mit Eisenchlorid blutrothe Färbung und Verfasser gründet hierauf eine Identitätsreaction für Phenacetin. Zur Ermittelung der Diamidoverbindungen rührt man etwa 0,5 g Chlorkalk mit etwas Salzsäure zu einem dünnen Brei an und fügt demselben einige Centigramme gepulverten Phenacetins hinzu; tritt Rothfärbung der Masse ein, so ist dadurch die Gegenwart von Diamidoverbindungen erwiesen. Lüttke schlägt vor, neben den von B. Fischer angegebenen Reactionen noch eine Identitätsprüfung auszuführen, indem Phenacetin nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid Rothfärbung zeigen soll. In einem Gemisch von Chlorkalk und Salzsäure soll Phenacetin keine Farbenreaction geben.

O. Langkopf**) theilt mit, dass ein in eine alkoholische Phenacetinlösung getauchter Streifen Filtrirpapier nach dem Aufsaugen und Verdampfen der Lösung eine gelbe Zone zeigte, und glaubt, dass auf diese Weise Verunreinigungen des Phenacetins sich nachweisen lassen.

Ed. Ritsert***) fand ebenfalls, dass verschiedene Phenacetin-

*) Pharm. Centralh 1890, 31, 65. Vergl. zur *Phenacetinprüfung* auch Pharm. Ztg. 1890, 35, 45.

**) Pharm. Ztg. 1890. 35, 93.

***) Pharm. Ztg. 1890. 35, 119 und 174.

sorten eine mehr oder weniger deutliche gelbe Zone hervorbrachten; dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die meisten Phenacetine des Handels doch wohl nicht vollkommen reine chemische Körper sind. Im Uebrigen haben sich aus der von Langkopf vorgeschlagenen Kapillarreactionsmethode brauchbare Resultate bis jetzt nicht ergeben. Da die Qualitäten der zur Zeit im Handel befindlichen Phenacetinsorten sich gegen früher verändert haben, und ferner neue Körper aufgetaucht sind, welche gleiche Reactionen wie Phenacetin zeigen (Methacetin), sind verschiedene früher angegebene Prüfungsmethoden nicht mehr aufrecht zu erhalten, so die von C. Schwarz angegebene Carbylaminprobe (s. unter Acetanilid), die von Ritsert empfohlene Reaction mit Chlorwasser, und diejenige mit Salzsäure und Eisenchlorid.

Ritsert bespricht sodann die obigen Ausführungen von J. Lüttke. Die von letzterem zur Ermittelung der Orthoverbindung angegebene Methode (s. oben) ist nach Ritsert für den praktischen Apotheker zu kostspielig und zu ungenau. Die von Lüttke aufgestellte Identitätsprobe: „Phenacetin gebe nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid Rothfärbung", ist nicht neu, sondern von Ritsert bereits vor 2 Jahren angegeben, im Uebrigen keine specifische Reaction, da gerade die Salze von Diamidophenolen die gleiche Färbung hervorbringen. Ausserdem ist die Reaction, in der von L. angegebenen Weise ausgeführt, unbrauchbar; Ritsert erhielt nach dem Kochen von 7 Phenacetinsorten mit conc. Salzsäure auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung niemals eine blutrothe oder auch nur rothe Färbung, sondern die Flüssigkeit wurde gelbbraun, als ob nur Essigsäure und Salzsäure vorhanden gewesen wären. Das Auftreten der dunkelrothen Färbung hängt durchaus von der Concentration der Säure ab, mit welcher Phenacetin gekocht wird. So tritt bei Anwendung einer sehr verdünnten Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid sofort die Färbung, bei einer mässig concentrirten erst nach abermaligem Kochen mit Eisenchlorid und mit einer ganz concentrirten Salzsäure (der Pharmakopoe), wie gesagt, überhaupt nicht ein. — Auch die von L. angegebene Diamidoreaction (Phenacetin gebe in einem Gemisch von Chlorkalk und Salzsäure keine Farbenreaction) soll nach Ritsert unbrauchbar sein, da jedes Phenacetin sich röthlich färbe, wenn es auf der Oberfläche eines solchen Chlorkalkbreies liegt.

Ed. Ritsert*) hat eine umfassende Untersuchung der im Handel befindlichen Phenacetinsorten vorgenommen. Von sämmtlichen (7) Proben zeigte nur eine einzige einen genau bei 134,5° liegenden Schmelzpunkt, während andere schon bei 130° anfingen an manchen Stellen zu schmelzen, aber erst bei 140° vollkommen flüssig und klar wurden. Diese — zwar nur geringen — Unterschiede liessen annehmen, dass keine völlig einheitlichen Körper vorlagen. Da weder Chlor noch Metalle nachgewiesen werden

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 75.

konnten und die Lösungen neutrale Reaction zeigten, so mussten andere Verunreinigungen, vielleicht unfertig gebildetes Oxyaethylacetanilid oder Acetanilid selbst, vorliegen. Bei Anstellung der von C. Schwarz angegebenen Isonitril-(Carbylamin-)Probe — 0,1 g Phenacetin mit 2 cc Natronlauge bis zum Sieden erhitzt und dann 3—4 Tropfen Chloroform zugesetzt — entwickelte jede der Phenacetinproben Isonitrilgeruch und wäre hiernach in allen Proben Acetanilid vorhanden gewesen. Da aber nach anderweitig angestellten Proben dieser Körper nicht nachweisbar war, so scheint, wie auch eine von Ritsert angestellte theoretische Betrachtung zeigt, diese auch von ihm seiner Zeit zum Nachweis des Acetanilids in Phenacetin empfohlene Probe nicht einwandsfrei bezw. von sehr zweifelhaftem Werth zu sein. — Als Beimengungen konnten weiterhin nicht völlig acetylirte, also freie Amidoverbindungen vorliegen; zum Nachweis derselben benutzte Verfasser das Verhalten von Amidokörpern bei Oxydation durch Kaliumpermanganat. Freies Anilin, mit Kalilauge gekochtes Acetanilid, Phenacetin oder Methacetin entwickeln beim Vermischen oder Erhitzen mit etwas Wasser direct — also ohne Chloroformzusatz — Isonitril; einigermaassen bedeutendere Mengen freier Amidoverbindungen müssten also durch den Geruch nach Isonitril nachgewiesen werden können, welcher sich beim Erhitzen des Phenacetins in Wasser mit Kaliumpermanganat entwickeln müsste. Diese Prüfung ergab freilich bei den vorliegenden Proben ein negatives Resultat, dagegen zeigten sich bedeutende Unterschiede, wenn 1 g Phenacetin mit 60 cc destillirten Wassers gekocht und diese Abkochung nach Abkühlung auf 90° mit einem Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000 versetzt wurde. Bei vier Proben wurde der erste, zweite und dritte Tropfen der Permanganatlösung sofort entfärbt, während bei den anderen Proben schon der erste Tropfen eine einige Secunden bestehende bleibende Rosafärbung der Flüssigkeit hervorrief. Es ist anzunehmen, dass die Entfärbung von nicht acetylirten Amidoverbindungen herrührt oder dass den Krystallen noch sog. Harze als Verunreinigungen beigemengt sind; auch ist die Vornahme der Prüfung in Rücksicht auf die giftige Wirkung der erstgenannten Verbindung geboten. — Auffällig war noch die Beobachtung, dass, während 6 Proben nahezu 80 g kochenden Wassers zur Lösung erforderten, eine Probe nur halb soviel Wasser zur Lösung erforderte und beim langsamen Abkühlen sich das Phenacetin alsbald wolkig, die ganze Flüssigkeit durchsetzend, ausschied, während in den Lösungen der übrigen Proben erst nach viel früherer Zeit sich einzelne wohlausgebildete Krystalle zeigten. Jedenfalls ist dieses Verhalten durch eine innere Verschiedenheit der Präparate bedingt. — Während ferner Ritsert bei früheren Untersuchungen über Phenacetin beim Versetzen einer mit Salzsäure gekochten erkalteten Lösung mit einer bestimmten Menge frischen Chlorwassers stets eine violettrothe, nach einiger Zeit in Rubinroth übergehende Färbung erhielt, wurden bei den jetzt vorliegenden

Proben die verschiedensten Farbennuancen von dem ausgesprochenen Blau, Blau- bis Rothviolett beobachtet, welche Verschiedenheit der Färbungen in einer verschiedenen Oxydationsfähigkeit bedingt sein kann oder auf die Anwesenheit geringer Beimengungen von Orthoverbindungen zurückzuführen ist. Auf solche Beimengung liess sich auch daraus schliessen, dass Phenacetin, mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Wassers gekocht und nach dem Abfiltriren von dem Ungelösten beim Erkalten wieder ausgefällt, einen schärferen Schmelzpunkt zeigte und eine andere Farbennuance nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorwasser erhielt. Aus diesen Mittheilungen ergiebt sich, dass in den Handelssorten des Phenacetins früher nicht weiter beachtete Nebenproducte vorhanden sind.

H. Will*) schlug zur *Bestimmung von Phenacetin und Antifebrin* folgenden Weg ein. Zunächst zeigte er, dass wenn ein durch Acetanilid verfälschtes Phenacetin mit Wasser geschüttelt wird, alles Acetanilid in Lösung geht, während vom Phenacetin nur ein bestimmter Procentsatz sich löst. Quantitativ angestellte Versuche ergaben, dass beim Schütteln eines Gemenges von 0,5 g Phenacetin und 0,5 g Antifebrin mit 200 g Wasser alles Antifebrin sowie 0,13 g Phenacetin in Lösung ging. Ein dem Handel entnommenes, aus gleichen Theilen Antifebrin und Phenacetin bestehendes, verfälschtes Präparat, zeigte genau dieselben Erscheinungen. Einen weiteren Anhaltspunkt für die Reinheit des Phenacetins bietet die Schmelzpunktbestimmung. Will bestimmte den Schmelzpunkt eines Gemisches von 0,5 g Phenacetin und 0,2 g Acetanilid, beobachtete bei 57° ein Erweichen der Substanz, während das Schmelzen erst bei 108° eintrat. Ein anderes Gemisch von 0,5 g Phenacetin und 0,1 g Antifebrin fing an bei 65° feucht zu werden und schmolz bei 119°. Zur quantitativen Bestimmung des beigemengten Acetanilids wurde das zur Untersuchung vorliegende Gemenge in einen Kolben eingewogen, mit etwas Wasser und 20 cc Normalkalilauge versetzt und der Inhalt 3 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Hierdurch wird sowohl die Acetylgruppe des Antifebrins, als auch diejenige des Phenacetins abgespalten und in Essigsäure übergeführt. Titrirt man nun unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator den Ueberschuss an Lauge zurück, so erhält man leicht die Menge der Essigsäure. Mit für die Praxis völlig genügender Genauigkeit lässt sich aus der gefundenen Essigsäure durch indirecte Bestimmung die Menge des Phenacetins sowie des Antifebrins berechnen. Zu gleichen Resultaten führte auch die Zerlegung des Gemenges mit 15%iger Salzsäure. Das hierbei sich bildende Gemisch von salzsaurem Anilin und salzs. Amidophenetol wurde mittelst Barytwasser und Phenolphtaleïn titrirt und die Mengen des Antifebrins und Phenacetins durch indirecte Bestimmung berechnet.

*) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 652.

Der Firma Fr. Bayer & Co.*) ist ein Verfahren *zur Darstellung von Methylphenacetin* patentirt. Das Verfahren ist folgendes: para-Acetphenetidin wird in Xylol gelöst und zur siedenden Lösung 1 Mol. Natrium hinzugefügt. Das unter Wasserstoffentwicklung sich bildende Phenacetinnatrium scheidet sich in weissen Nadeln aus und wird mit 1 Mol. Jodmethyl erhitzt. Zur Isolirung des Methylphenacetins filtrirt man von Jodnatrium ab, destillirt im Dampfstrom Xylol ab, trocknet das zurückbleibende Oel und destillirt schliesslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum. Bei 295—305° geht Methylphenacetin über als farbloses Oel, welches erstarrt. Die auf Thonplatten abgepresste Krystallmasse wird in Aether resp. Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen farblosen Krystalle sind in Wasser mässig löslich, leicht in ätherischen Lösungsmitteln. Das Methylphenacetin wirkt schon in kleinen Dosen als Narkoticum.

J. Lüttke**) schlägt vor, bei *Ermittelung des Kalkgehaltes im phenolschwefelsauren Zink* den Zusatz von oxalsaurem Ammon zu einer wässerigen Lösung von phenolschwefelsaurem Zink bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak vorzunehmen, um die Bildung von oxalsaurem Zink, die leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte, auszuschliessen.

Der Umstand, dass die verschiedenen *Sozojodolpräparate* auf Vorschlag der Pharmakopoekommission als „vorsichtig" aufzubewahrende Medicamente anzusehen seien, veranlasst E. Ostermeyer***) über das Sozojodol einige aufklärende Punkte anzugeben. Wenngleich das genannte Medicament aus zwei sehr stark wirkenden Mitteln — dem Jod und der Carbolsäure — aufgebaut wird, so passirt es doch unverändert, wie es scheint, sowohl den thierischen als auch menschlichen Organismus, ohne auch nur bei innerlicher Darreichung (z. B. von Sozojodolnatrium) den geringsten Schaden anzurichten. Selbst das Hydrarg. sozojodolic. ist, wie aus den ausführlichen Versuchen von Dr. Luebbert hervorgeht, weit weniger gefährlich als die meisten anderen Quecksilberverbindungen und kommt doch in seiner antiseptischen Wirkung dem Sublimat vollkommen gleich. Von einer ausgezeichneten Heilwirkung haben sich besonders 5 %ige Sozojodollanolinsalbe sowie 5 %iges Streupulver erwiesen; beide können monatelang offen stehen bleiben, ohne zu verderben, wohl der beste Beweis, dass in dem Sozojodol ein sehr angenehm anzuwendendes und brauchbares antiseptisches Mittel vorliegt.

Sozojodolsalze. H. Trommsdorff†) berichtet über Prüfungsmethoden auf Identität und Reinheit dieser Salze. Alle Sozojodolsalze geben beim Erwärmen in wässeriger Lösung mit $KClO_3$ und HCl Chloranil, welches sich in goldglänzenden Blättchen abscheidet, ausserdem müssen die Salze beim Erwärmen mit Sal-

*) Durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 427.
**) Apoth.-Zeitg. 1890. V. 714.
***) Apoth.-Ztg. 1890, V. 790.
†) Pharm. Ztg. 1890, 35, 266; Apoth. Ztg. 1890, 5, 217.

petersäure Pikrinsäure und Joddämpfe liefern. Concentrirte Schwefelsäure liefert mit den trocknen Salzen an dem äusserst unangenehmen Geruch kenntliches Jodphenol und Jod. Bromwasser macht Jod frei. Alle löslichen Sozojodolsalze geben mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung zuerst blauviolette dann rothviolette Färbung, mit Chlorbaryum geben sie weissen aus Sozojodolbaryum bestehenden Niederschlag, der nach einiger Zeit in Nadeln übergeht und sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak auch in viel heissem Wasser löst. Salpetersaures Silber giebt in Ammoniak lösliches weisses Sozojodolsilber. Alle Sozojodolsalze geben beim Erhitzen für sich rothviolette Dämpfe (Jod) ab, theilweise unter Aufblähen.

Kal. sozojodol. Weisses Pulver, das die allgemeinen Reactionen zeigt und beim Veraschen Kali hinterlässt. Beim Erhitzen bläht es sich sehr auf. 1. Der durch Silberlösung erzeugte Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich, weisse Trübung zeigt Chlor an, gelbe Färbung freies Jod. 2. Der durch Chlorbaryum erzeugte Niederschlag muss sich in heissem Wasser lösen (Schwefelsäure). 3. Verdünnte Schwefelsäure darf die Lösung nicht trüben (Baryumgehalt). 4. Schwefelammonlösung sowie Schwefelwasserstoff dürfen eine Lösung von 0,5 g des Salzes in 50 g Wasser nicht trüben. 5. Bromwasser darf keine Trübung, sondern nur Gelbfärbung veranlassen (Phenol).

Natrium sozojodol., im Handel in weissen Nadeln vorkommend, bläht sich beim Erhitzen nicht auf, die Asche färbt die Flamme gelb. Prüfung wie Kal. sozojodol.

Lithium sozojodol. Das veraschte Salz färbt die Flamme roth. Prüfung wie Kal. sozojodol. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Zinc. sozojodol. krystallisirt wie das Natriumsalz, bläht sich beim Erhitzen nicht auf, in Alkohol leichter löslich wie in Wasser. Mit Schwefelammon giebt es gelblich-weissen Niederschlag, im Uebrigen ist es zu prüfen wie oben.

Hydrargyrum sozojodol., citronengelbes Pulver, bläht sich beim Erhitzen auf, ist ohne Rückstand flüchtig. In Wasser und Alkohol fast unlöslich. 0,5 g des Salzes sollen sich in 30 cc Kochsalzlösung (5:100) leicht lösen und höchstens schwache milchige Trübung hinterlassen. Die Lösung des Salzes in verdünnter Salpetersäure darf mit Silberlösung nur schwache Opalisirung zeigen (Chlor), weder Chlorbaryum noch Schwefelsäure dürfen Niederschläge hervorrufen. Der Quecksilbergehalt beträgt 32 % und ist zu bestimmen durch Ausfällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff aus einer Lösung des Hydr. sozojodol. in 5 %iger Kochsalzlösung, mit einem Tropfen Salzsäure versetzt.

Max Pfrenger *) hat über die *Phenole des Birkenholztheers* gearbeitet. Verfasser hat das Oleum betulini aethereum rectificatum auf seine Phenole geprüft. Das Oel ist braungelb, dünn-

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 713.

flüssig, von saurer Reaction und hat ein spec. Gew. von 0,956 bei 15°. Sein Geruch erinnert an russisches Juchtenleder. Um aus dem Oele Birkentheerkreosot zu gewinnen, wurde dasselbe zunächst zur Abstumpfung der Säuren mit Na_2CO_3 behandelt und darauf mit Wasser gewaschen. Das auf diese Weise gereinigte Oel wurde alsdann 6 mal mit frisch bereiteter, noch heisser Kalilauge geschüttelt, die Phenylatschicht abgetrennt, im Wasserdampfstrom destillirt, um noch beigemengtes Theeröl zu entfernen (es geht hierbei eine geringe Menge Oel über, das sich mit Barytwasser grün färbt), mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedenen Phenole (43,9 % des in Arbeit genommenen Oeles) mit Wasser gewaschen, nochmals in ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst. Nachdem die Phenylate wieder durch H_2SO_4 zerlegt waren, wurden sie mit Aether ausgeschüttelt, mit Wasser genügend ausgewaschen, mit Na_2SO_4 entwässert und schliesslich der Aether abdestillirt.

Die reinen Phenole wurden durch fractionirte Destillation getrennt und die isolirten Phenole durch Analysen und Verhalten gegen Agentien erkannt. Das Birkenholzkreosot besteht im Wesentlichen aus Guajacol und Kreosol (1. 3. 4), dann folgt in geringerer Menge Kresol und Xylenol (1. 3. 4), während Phenol nur vermuthet werden konnte. Das Birkenholzkreosot stimmt in seiner Zusammensetzung mit dem Buchenholztheerkreosot nach den vergleichenden Untersuchungen des Verfassers vollkommen überein.

Max Pfrenger*) hat nochmals das *Creolin Pearson auf seine Bestandtheile* untersucht und mit Otto und Beckurts übereinstimmende Resultate erhalten. Um die einzelnen Körpergruppen von einander zu trennen, wurde das in Aether gelöste Creolin im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole nach dem Abdestilliren des Aethers mit Kalilauge behandelt, um die Phenole abzutrennen, die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der Salzlösung die Phenole mit Aether entzogen. Die so gewonnenen Phenole wurden nach dem Verjagen des Aethers fractionirt; sie beginnen bei 195° zu sieden, bis 215° geht die Hauptmenge über und bis 330° können nur noch kleine Mengen erhalten werden. Die Basen wurden von den Kohlenwasserstoffen durch Ausschütteln mit Salzsäure, Zerlegen der salzsauren Lösung durch Natronlauge und Ausschütteln mit Aether getrennt und bestanden aus Pyridin- und Chinolin-Basen. Die schliesslich übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffe wurden entwässert und fractionirt, sie fingen bei 160° an zu sieden und es gehen noch Antheile über 370° über.

Der durch Wasser gewonnene Auszug aus der ätherischen Lösung des Creolins lieferte beim Versetzen mit Salzsäure ein Harz, das sich als Coniferenharz zu erkennen gab und als Harzseife im Creolin enthalten ist.

---

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 701.

Das Creolin Pearson hat nach dem Verfasser folgende proc. Zusammensetzung:

Phenole	=	12,67 %
Kohlenwasserstoffe	=	44,94 „
Basen	=	2,76 „
Natrium	=	1,45 „
Harz	=	32,45 „
Schwefel	=	0,248 „
Chlor	=	0,14 „
Wasser (Differenz)	=	5,342 „
		100

Die Phenole bestehen der Hauptmenge nach aus O-Kresol und m-Kresol, ferner aus m-Xylenol (1. 3. 4.) sowie etwas o-Xylenol und Spuren Phenol. Die Kohlenwasserstoffe bestehen der Hauptmenge nach aus α-Methylnaphtalin, Acenaphten und Anthracen; ein kleiner Theil siedet von 160—190° und enthält die höheren Homologen des Benzols. Die Basen gehören zum grössten Theile der Chinolingruppe an.

A. Gawalowski*) fand im *Creolinum purissimum Pearsoni* 57,97 indifferente Kohlenwasserstoffe (von 1,042 spec. Gew.); 14,02 Phenole, 2,24 Sulfosäuren, 17,82 nicht näher bestimmbare indifferente harzartige Körper und Harzsäuren nebst Spuren von Fettsäuren, 5,25 Wasser, 2,83 Asche (wesentlich aus Kali bestehend) und Pyridinbasen in Spuren. Carbolsäure als solche konnte nicht nachgewiesen werden. Das Präparat ist schwerlich durch sorgfältige nochmalige Destillation des bisher in den Handel gebrachten Creolins erzielt worden (wie die Fabrikanten angeben), da in einem solchen Falle wohl nicht 2,83 % Kali vorgefunden wären.

A. Schneider**) fand, dass gewisse Handelssorten des Creolins beim Veraschen eine neutrale Asche, deren wässerige Lösung starke Schwefelsäurereaction zeigt, geben. Nach den Versuchen des Verfassers enthielten diese Creolinsorten irgend eine der als Solvin bezeichneten Oelschwefelsäuren. Zum Nachweis dieser Säure versetzt Schneider eine Creolinemulsion mit Salzsäure, wodurch die Flüssigkeit aufrahmt. Wird die auf der klaren Flüssigkeit schwimmende Oelschicht durch Ausschütteln mit Aether in diesen übergeführt, der Rückstand nach dem Verjagen des Aethers mit Pottasche geglüht, so erhält man eine schwefelsäurehaltige Asche. Phenolsulfosäuren würden nicht in den Aether übergegangen sein, der Gehalt der Asche an Schwefelsäure kann daher nur auf diese Weise erklärt werden. Durch directe Versuche stellte der Verfasser fest, dass die Solvine sehr geeignet sind, allein oder neben Seife die den Creolinen eigenen Emulsionen beim Vermischen mit Wasser zu bewirken.

Die Theerölseifenlösungen und das Lysol, ein neues Des-

*) Pharm. Post 1889, 22, 793.
**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 68.

inficiens. Nach C. Engler*) müssen unter den vielen Desinfectionsmitteln, die aus Lösungen von Seifen mit Steinkohlentheerölen und dessen Bestandtheilen hergestellt worden sind, zwei von einander verschiedene Arten auseinander gehalten werden: die Lösungen der Seifen in den Theerölen und die Lösungen der Theeröle in den Seifen **). Die ersteren scheiden beim Verdünnen mit Wasser das Oel grösstentheils aus und bilden Emulsionen, die letzteren lassen sich dagegen mit beliebigen Mengen Wasser ohne Ausscheidung verdünnen. 1. Die *Lösungen von Seifen in Kohlenwasserstoffölen* (Petroleum, Theerölen u. s. w.). Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit E. Kneis Versuche veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass die schon früher beobachtete Löslichkeit von Metallen in Kohlenwasserstoffen, besonders in Terpenthinöl, Harzöl und Petroleum, abhängig ist von der Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft; es wird sowohl Oxydation der Metalle wie auch der Oele bewirkt und so die Bildung von „Seifen" veranlasst, die sich dann in den Kohlenwasserstoffen auflösen. In jüngster Zeit hat der Verfasser die Löslichkeit von Metalloxyden, die mit Oelsäure versetzt sind, näher studirt. Die Resultate der Versuche sind tabellarisch geordnet aufgestellt, es geht daraus hervor, dass das Bleioxyd besonders löslich ist. Alle derartigen Lösungen scheiden beim Versetzen mit Wasser Kohlenwasserstofföl wieder ab, und nur die Seife geht, wenn sie selbst löslich ist, theilweise mit ganz geringen Mengen des Oeles in die wässerige Flüssigkeit. Als charakteristisch für alle derartigen Lösungen von Seifen (seien es Harz- oder Fettseifen) in Theerölen u. s. w. darf bezeichnet werden, dass sie beim Verdünnen mit Wasser Emulsionen bilden, und zwar erst in Folge davon, dass das Wasser den Präparaten die Seife entzieht und eine Flüssigkeit bildet, in der sich vermöge ihrer Consistenz und ihres spec. Gewichts die fein ausgeschiedenen Oele nur sehr schwer und langsam zu Tröpfchen vereinigen. Hierhin gehört das Pearson'sche Creolin (Jeyes), auch Artmann's Creolin scheint hierhin zu gehören (nein, Red.), ferner das Kresolin, Littles Soluble Phenyle u. a. 2. Die *Lösungen von Kohlenwasserstoffölen und Phenolen* (Theerölen) *in Seifen.* Angeregt durch das W. Damann'sche Reichspatent No. 52129 vom 8. Mai 1889 hat der Verfasser eine Reihe von Lösungen nach den Angaben der Patentbeschreibung hergestellt. Zur Lösung kamen verschiedene fette Oele, auch Thran und Harz mit Theerölen. Die erhaltenen Lösungen sind braungelb bis dunkelbraun gefärbt, und beim Verdünnen mit Wasser bilden sie durchweg klare durchsichtige Flüssigkeiten. Die Theeröle und besonders auch die in denselben enthaltenen Phenole sind nach den Versuchen des Verfassers in den Damann'schen

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 449; vergl. a. Therap. Monatshefte 1890, 348 u. Münch. med. Wochenschr. 1890, 335.

**) Ueber *Harzseife als Emulsivicum* von H. Collier s. The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1029, 751; Repert. d. Pharmacie 1890, 1, 158.

Präparaten im freien Zustande enthalten. Unabhängig von Damann veröffentlichte Nocht Versuche über die Herstellung von Lösungen von sog. 100 %iger roher Carbolsäure in Seifenflüssigkeiten und empfahl dieselben zu Desinfectionszwecken. Ob das „Sapocarbol" schon früher in der Beschaffenheit hergestellt war, dass es mit Wasser klar blieb, wie in neuester Zeit, lässt Verfasser unentschieden. 3. Das *Lysol.* Unter dieser Bezeichnung wird von der Firma Schülke & Mayr in Hamburg ein Präparat hergestellt, das ohne Zweifel in die Kategorie der Lösungen von Theeröl bezw. von einzelnen oder mehreren seiner Bestandtheile in Seife hineingehört. Der Verfasser hat drei Präparate des Lysols untersucht. Das Lysolum purum, wie solches für Desinfectionszwecke in den Handel kommen soll, besitzt ein spec. Gewicht von 1,042 bei 19°, ist, wie auch die beiden anderen Präparate, von brauner Farbe, in Wasser vollkommen löslich und in nicht zu dicken Schichten durchsichtig; rothes Lackmuspapier wird gebläut, doch enthält es keine Spur von freiem Alkali. Ausser der Asche wurden in den drei Lysolsorten die durch Destillation bis 225° neben H_2O übergehenden Oele, sowie die in den letzteren enthaltenen bestimmt, wobei sich ergab, dass dieselben fast gar keine Carbolsäure, sondern nur die nächst höheren Homologen enthalten. Die procentische Zusammensetzung ist folgende:

	Asche (K_2CO_3)	Auf KaOH ber.	Oeliges Rohdest. bis 225°	Phenole (Kresole)	Neutr. CHstoffe (Differenz)
Lysol II	5,91	4,8	46,8	44,1	2,7
Lysol III . . .	6,29	5,1	50,8	46,2	4,6
Lysol. pur. . . .	6,52	5,3	51,0	47,4	3,6

Da es durch die Untersuchungen von A. Henle und Carl Fränkel u. a. festgestellt ist, dass den höheren Homologen des Phenols, besonders auch den Kresolen, eine stark desinficirende Wirkung zukommt, darf es als ein grosser Vorzug des Lysols betrachtet werden, dass die in demselben enthaltenen Phenole fast vollständig zwischen 187 und 200° übergehen, also fast nur aus Kresolen bestehen. Ein weiterer Vorzug besteht in der vollständigen Wasserlöslichkeit des Präparates, in welchem man — constante Zusammensetzung vorausgesetzt — ein Desinficiens hat, dessen Kresolgehalt durch Verdünnung mit Wasser auf beliebige Procente gestellt werden kann.

C. Engler*) theilt ferner einige Analysen von Schenkel'schem Sapocarbol mit. Die Resultate sind folgende (siehe umstehende Tabelle).

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 649.

	Asche K_2CO_3	Auf KaOH ber.	Oeliges Rohdest. b. 225°	Phenole (Kreosole u. a.)
Sapocarbol 00	2,6	2,1	46,8	37,3
Sapocarbol 0	7,7	6,2	43,5	37,6
Sapocarbol 1	7,6	6,1	46,8	44,2
	Na_2CO_3	NaOH		
Sapocarbol 2	3,9	2,2	14,6	2,3

Die drei ersten Präparate sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, Sapocarbol 2 dagegen emulgirt mit Wasser. Während also das letztere ein mit Creolin übereinkommendes Präparat ist, besitzen die Sapocarbole 00, 0 und 1 im Wesentlichen Zusammensetzung und Eigenschaften des Lysols. Ob die Herstellungsweisen der wasserlöslichen Sapocarbole und des Lysols die gleichen sind, ist dem Verfasser nicht bekannt, er hat auch nicht untersucht, ob beiden Präparaten ganz die gleichen Fettseifen bezw. Seifengemische zu Grunde liegen.

Bruno Loewenstein*) nennt ein von ihm hergestelltes neues Antisepticum *Desinfectol*, welches die Natriumverbindungen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und Harzseife als wirksame Bestandtheile enthält und grosse Aehnlichkeit auch bezüglich des Geruches mit dem Creolin zeigt. Es ist eine schwarzbraune, ziemlich dicke Flüssigkeit von alkalischer Reaction, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser zu einer fast rein weissen bis grauen Emulsion mischt, die sehr beständig ist. Nach den Untersuchungen von Dr. Beselin ist die 5%ige Desinfectolemulsion im Stande, ein gleiches Volumen dünnbreiiger Fäkalien innerhalb 18 Stunden völlig zu desinficiren. Typhusbacillen sollen schon durch eine 2%ige Desinfectolemulsion abgetödtet werden. Die desinficirende Wirkung einer 5%igen Desinfectolemulsion auf dünne Fäkalien kommt gleich dem 12½%igen Creolin, 33%iger Salzsäure, 5%iger Carbolsäure, 2%iger nicht saurer und salzsaurer Sublimatlösung. Die 10%ige Desinfectolemulsion soll alle vorhin genannten Desinfectionsmittel an Wirksamkeit auf dünnflüssige Fäkalien übertreffen. Das Desinfectol ist ein chemisch nicht genau definirbarer Körper, für dessen gleichmässige Zusammensetzung auch keine Garantie geboten wird.

Nachweis des Resorcins und Thymols. Nach H. Bornträger**) geben beide mit salpetriger Säure in der Wärme rothe Farbenerscheinungen; das erstere färbt sich blutroth, das letztere gelbroth, wenn zur angesäuerten Lösung derselben salpetrige Säure, am besten im status nascendi, hinzugefügt wird. In wässeriger Lösung bleibt die Resorcinreaction klar, das Thymol hin-

*) Therap. Monatsh. 1890, 295.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 29, 572.

gegen zeigt starke Flocken von gelbrother Farbe. In alkoholischer Lösung sind beide Reactionen klar. Bei Thymol tritt gleichzeitig der angenehme obstartige Geruch nach Thymolnitrit auf. Mischt man ferner in einem Reagensglase ein salpetrigsaures Salz, z. B. Kaliumnitrit, festen Gips und Natriumbisulfat in ungefähr gleichen Mengen, befeuchtet mit Wasser, setzt die zu prüfende angesäuerte Lösung hinzu und erwärmt, so wird bei Anwesenheit von Thymol die Mischung chromroth, bei Resorcin dagegen dunkel chromgrün, während sich im oberen Theile des Reagensglases fuchsinrothe Tropfen abscheiden.

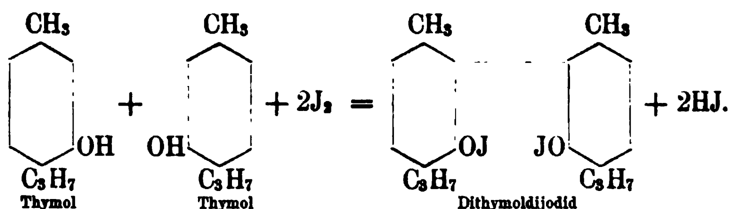
Einwirkung von Jod auf alkalische Lösungen von Phenolen von Messinger*). Bringt man Phenol mit Aetzkali in Lösung, fügt Jodjodkalium hinzu, so erhält man Dijodphenoljodid, $C_6H_3J_2OJ$, welches durch Behandlung mit Zinkstaub wieder in Phenol verwandelt wird. — Die drei Kresole geben braune und braungelbe, dem Phenol analoge Verbindungen. — Thymol giebt eine rothe Verbindung, wobei vier Atome Jod verbraucht werden. — Wird das von Willgerodt beschriebene Jodthymol mit Jod und Alkali behandelt, so resultirt die rothe Verbindung von Jodthymoljodid. Dieselbe zeichnet sich durch Geruchlosigkeit aus und wird als „Aristol" als Ersatzmittel des Jodoforms in den Handel gebracht. — Resorcin giebt einen braunen Niederschlag von Dijodresorcinjodid. Die Oxybenzoësäuren geben ebenfalls Niederschläge, so die Salicylsäure die Verbindung $C_6H_3J\langle{}^{OK}_{COOJ}$.

Das *Dijodphenoljodid* wird nach einem Patente von Bayer & Co.**) durch Vermischen von 60° warmer Jodjodkaliumlösung mit 60° warmer Phenolnatriumlösung in grosser Verdünnung als tief rothbrauner, flockiger Niederschlag erhalten. Getrocknet stellt derselbe ein violettroth gefärbtes, geruchloses Pulver dar, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol etc. mit rother Farbe löslich ist. Beim Erhitzen giebt es Jod ab und schmilzt bei 157° zu dunkelbrauner Masse.

Das *Dijodresorcinmonojodid* wird dargestellt nach einem Patent von Bayer & Co.***) aus Resorcinnatriumlösung durch Fällen mit Jodjodkaliumlösung und bildet im trocknen Zustande ein chokoladenbraunes Pulver, das bei 120° zusammensintert, bei 135° unter völliger Zersetzung schmilzt.

Nach F. Goldmann†) wird das zuerst von Messinger und Vortmann (s. oben) dargestellte *Aristol* durch Versetzen einer Lösung von Jod in Jodkalium mit einer alkalischen Thymollösung erhalten, indem dasselbe als braunrother, voluminöser, amorpher Niederschlag ausfällt. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:

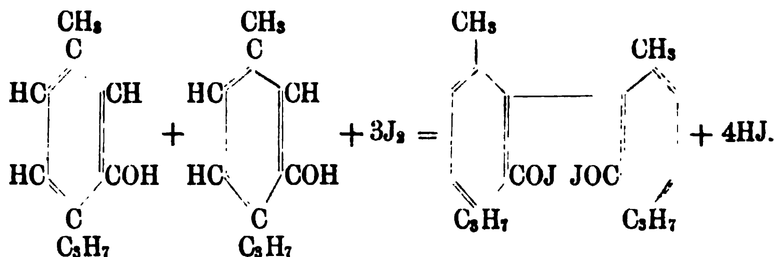
*) Chem. Zeit. 1890, 14, 1003.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 538.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 538.
†) Therap. Monatsh. 1890, 4, 85; Apothekerzeitung 1890, 5, 46.



Das Aristol ist daher als „Dithymoldijodid“ zu bezeichnen. Der Jodgehalt des Präparates beträgt 45,8 %. Dasselbe stellt ein hell röthlich-braunes, sehr zartes, geruchloses Pulver dar, welches in Wasser und Glycerin unlöslich, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether ist; aus der ätherischen Lösung wird es durch Alkohol wieder ausgefällt. Ferner ist es löslich in fetten Oelen, doch sind diese Lösungen durch Anreiben in der Kälte herzustellen, weil bei Anwendung von Wärme eine Umlagerung erfolgt; ähnlich wirkt der Einfluss des Lichtes, daher ist es in geschwärzten Flaschen vor dem Lichte geschützt aufzubewahren.

Nach Eichhoff's Urtheil ist das Aristol in allen Fällen ein unschädliches Medicament; es besitzt keine toxischen Eigenschaften und hat die angenehme Eigenschaft der Geruchlosigkeit.

Nach späterem Bericht*) erfolgt die Bildung des Aristol nach folgender Gleichung:



c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Zum *Nachweis von Benzoësäure in Nahrungsmitteln* dampft E. Mohler**) die betreffende Flüssigkeit mit etwas Alkali versetzt zum Brei ein, mischt mit Sand und schüttelt mit Aether aus. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit 2 cc reiner Schwefelsäure von 66° B. versetzt und auf 240° erhitzt, mit einigen Decigrammen krystallisirten Natriumnitrats versetzt und nach dem Erkalten in einen Ueberschuss von Ammoniak

*) Pharm. Ztg. 1890, 35. 84.

**) Bull. Soc. Chim. 1890, 3. Ser. 3, 413, durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 324.

gegossen. Ist Benzoësäure zugegen, so bemerkt man eine leichte Gelbfärbung, welche auf Zusatz von 1 Tropfen Ammoniumsulfhydrat in Rothbraun übergeht. Die Gelbfärbung beruht auf der Bildung von Dimetadinitrobenzoësäure, in welcher in ammoniakalischer Lösung durch Ammonsulfhydrat die Nitrogruppen successive zu Amidogruppen reducirt werden, wobei sich eine schön rothbraune Färbung entwickelt.

E. Salkowski *) berichtet in einer umfangreichen Abhandlung „Ueber die *Zusammensetzung und Anwendbarkeit des käuflichen Saccharins*", welcher wir das Folgende entnehmen. I. Die chemische Beschaffenheit des käuflichen Saccharins. Die Handelswaare enthält stets eine gewisse Menge Parasulfaminbenzoësäure, in den ältesten Präparaten bis zu 60 %, in den neueren etwa 33 %. Unter der Bezeichnung lösliches Saccharin kommt in neuerer Zeit ein an Natron gebundenes Präparat in den Handel, das sich in Wasser leicht und vollständig zu einer gelblichen, schwach alkalischen, äusserst süssen Flüssigkeit löst. Neben seiner leichten Löslichkeit unterscheidet sich das neue Präparat noch vortheilhaft durch seine grössere Reinheit von dem älteren, es enthält nur 26,7 % Parasulfaminbenzoësäure **). II. Ueber die etwaigen gesundheitsschädlichen Eigenschaften des Saccharins. Das Comité consultatif d'Hygiène hat bekanntlich auf Grund von Gutachten einer französischen Commission, sowie einiger Gelehrter die Anwendung des Saccharins in Frankreich verboten. Die Einsetzung der erwähnten Commission ist mit veranlasst durch die Beobachtung von Worms ***), dass von 4 Diabetikern, denen 0,1 g Saccharin als Tagesgabe verabreicht wurde, 3 nach 14tägigem Gebrauch Appetitlosigkeit, Magendrücken, Brechneigung bekamen, nur einer es gut vertrug. Die genannten Beschwerden hörten auf, als das Saccharin ausgesetzt wurde. Die abweichenden Schlussfolgerungen der Commission sowie anderer Forscher haben den Verfasser bestimmt, die Schädlichkeit des Saccharins an der Hand eigener und anderweitig veröffentlichter Versuche noch einmal kritisch zu prüfen. Die ungünstigen Erfahrungen, die die französischen Forscher bei Fütterungsversuchen mit Saccharin an Hunden gemacht haben, beziehen sich auf eine erhebliche Abnahme des Körpergewichts bei zwei Hunden und Eintritt des Todes gleichfalls bei zwei Hunden. Die Abnahme des Körpergewichts bei Fütterung mit heterogenen Substanzen kann von folgenden Bedingungen abhängen: 1. die Substanz setzt den Appetit herab und bewirkt eine verminderte Nahrungsaufnahme;

*) Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiolog. 1890, 120.

**) Salkowski konnte das Saccharin aus der Na-Verbindung durch Zerlegen und Umkrystallisiren rein erhalten, was bei dem Saccharin älterer Herstellung nicht möglich ist, da es stets eine sirupöse, nicht krystallisirende Mutterlauge lieferte. Den Schmelzpunkt des reinen Saccharins fand S. ziemlich scharf bei 212 bis 213°; die Parasulfaminbenzoësäure schmilzt nicht ganz scharf bei 267 °.

***) Bull. de l'acad. de méd. 1888, 498.

2. die Nahrung wird in gewöhnlicher Menge aufgenommen, aber nicht so gut ausgenutzt; 3. die Nahrung wird ebenso gut wie vorher aufgenommen und resorbirt, aber die verfütterte Substanz wirkt steigernd auf den Eiweisszerfall nach Art gewisser Gifte, deren hervorragender Typus der Phosphor ist. Nach der Ansicht des Verfassers ist die Abnahme des Körpergewichts bezw. des Todes der erwähnten Hunde auf mangelhafte Nahrungszufuhr zurückzuführen, d. h. die Thiere zeigten einen unüberwindlichen Widerwillen gegen die abnorm süsse Nahrung und magerten deshalb ab oder starben. Die französischen Forscher haben ganz übersehen, dass die genaue Controlle der Nahrungszufuhr eine absolute Bedingung des Versuchs ist; versäumt man diese, so weiss man niemals, was Wirkung der zugeführten Substanz als solcher, was Wirkung der ungenügenden Nahrungsaufnahme ist. Die Versuche der Commission an Hunden beweisen nichts anderes, als dass manchen Hunden durch Saccharin versüsste Nahrung zuwider ist, und es liegen keinerlei beweiskräftige Versuche dafür vor, dass dem Saccharin irgendwelche toxische Eigenschaften zukommen, alle einwandfreien Versuche bekunden vielmehr übereinstimmend, dass dies nicht der Fall sei. Dagegen ist der Vorwurf, dass das Saccharin beim Menschen Verdauungsstörungen, wie sie Worms an Diabetikern beobachtet hat, hervorrufen könne, nicht ohne weiteres zurückzuweisen, und sind zur Aufklärung dieser Sachlage schon früher Verdauungsversuche ausserhalb des Körpers herangezogen, obgleich denselben an und für sich keine entscheidende Bedeutung zukommt. Versuche über den Einfluss des Saccharins auf die Fermentwirkung des Speichels sind zuerst vom Verfasser angestellt worden. Sie führten zu dem Resultate, dass das Saccharin sowohl in concentrirter als auch in fünffach verdünnter Lösung die Einwirkung des Speichelfermentes auf Amylum vollständig aufhebt, dass diese Wirkung aber lediglich als Säurewirkung anzusehen ist, weil sie vollständig verschwindet, sobald die Mischung neutralisirt wird. Bei einer Wiederholung dieser Versuche nahm der Verfasser auch auf die verzögernde Wirkung anderer organischer Säuren, deren Verhalten dem Speichel gegenüber noch nicht ermittelt ist, Rücksicht und wählte zu diesem Zweck Essigsäure und Weinsäure. Aus den eingehend besprochenen Versuchen geht hervor: 1. dass auch organische Säuren hemmend auf die Verzuckerung der Stärke wirken; 2. dass die hemmende Wirkung eine sehr verschiedene ist: am wenigsten hemmt die Essigsäure, am stärksten die Weinsäure, das Saccharin steht in der Mitte. Die hemmende Wirkung der Säure hängt nicht von der Acidität, der Grösse des Molekulargewichts ab, sondern von der Natur der Säure. In einer zweiten Versuchsreihe wurden Weinsäure und Saccharin mit Hülfe verdünnter Lösungen noch etwas genauer verglichen, das Resultat war, dass Saccharin in einer Concentration von 1:5000 kaum noch hemmend gewirkt hat, Weinsäure in gleicher Concentration dagegen sehr erheblich. Bei einer Vergleichung einer Saccharin-

lösung von 1:500 mit einem billigen Moselweine zeigte sich, dass der Moselwein mindestens ebenso stark hemmend wirkt, wie eine Saccharinlösung von 1:500. In stärkerer Verdünnung erwies sich der Wein stärker hemmend als eine Saccharinlösung von angegebener Stärke. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die hemmende bezw. verzögernde Wirkung des Saccharins eine Säurewirkung ist, und dass manchen sauren Nahrungs- und Genussmitteln diese Wirkung in höherem Grade zukommt, wie ziemlich concentrirten Saccharinlösungen. Aus den angeführten Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, dass das Saccharin in den Dosen, wie sie für die praktische Verwendung in Betracht kommen, die Verwerthung des Stärkemehls im Körper nicht behindert. Versuche, die der Verfasser anstellte, um den Einfluss des Saccharins auf die Verdauung des Eiweiss zu bestimmen, ergaben, dass der Körper die Pepsinwirkung in verdünnter Lösung (1:1000) nicht, in concentrirter (1:100 und 1:200) dagegen sehr erheblich beeinflusst. Bei Versuchen über die Beeinflussung der Assimilation des Eiweiss durch Saccharin prüfte Salkowski auch zugleich die Frage, ob nicht andere, allgemein übliche Genussmittel ähnlich störende Wirkungen zeigen wie das Saccharin, worüber sich in der Litteratur zahlreiche Angaben finden, und stellte zu diesem Zwecke vergleichende Verdauungsversuche ausserhalb des Körpers mit Moselwein, Saccharin und Zucker an. Das Saccharin gelangte in einer Lösung von 1:500 in Anwendung, die Zuckerlösung war etwa 50 %ig und hatte gleiche Süsse mit der Saccharinlösung. Nach 24stündiger Digestion waren peptonisirt: in der Controllmischung 86,7 % (bestehend aus Verdauungssalzsäure, Eiweiss und Pepsin), in der Saccharinmischung 85,2 %, in der Weinmischung 66,1 %, in der Zuckermischung 66,9 %. Setzt man die in der Controllmischung peptonisirte Quantität = 100, so beträgt das Peptonisirte: in der Saccharinmischung 98,2 %, in der Weinmischung 76,4 %, in der Zuckermischung 77,1 %. Noch ungünstiger stellt sich das Verhältniss, wenn die Zuckerlösung genau 50 % ist. Die diesbezüglichen Versuche ergaben nach 22stündiger Digestion in der Controllmischung 78,3 % peptonisirtes Eiweiss, in der Zuckermischung 45,8 % peptonisirtes Eiweiss. Setzt man die Quantität des im Controllversuch peptonisirten Eiweiss = 100, so sind in der Zuckermischung peptonisirt 58,6 %. Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass ausserhalb des Körpers Zuckerlösung die Peptonisirung ungleich mehr stört, als eine Saccharinlösung von gleicher Süssigkeit, und dass auch ein für recht harmlos geltender Wein ganz erheblich störend wirkt. Ebensowenig aber wie Zucker und alkoholische Getränke, wenn dieselben nicht im Uebermaass genossen werden, die Peptonisirung oder die Resorption des Eiweiss ungünstig beeinflussen oder Verdauungsstörungen verursachen, bringt auch Saccharin diese Wirkungen nicht hervor, selbst grosse Dosen bis zu 5 g pro Tag können wochenlang aufgenommen werden, ohne dass Verdauungsstörungen auftreten. Entgegen den An-

sichten der französischen Commission gelangt der Verfasser zu folgendem Endergebniss: Es ist unerheblich, dass das Saccharin kein Nahrungsmittel ist, sondern lediglich Genussmittel; es ist unrichtig, dass es die Fermentation des Amylums hindert; es ist nicht nachgewiesen, dass die durch Saccharinzusatz in künstlichen Verdauungsgemischen bewirkten sehr geringen Störungen, welche den durch Zuckerzusatz verursachten weit nachstehen, für den lebenden Organismus in Betracht kommen, einzelne Fälle, die als Idiosynkrasie anzusehen sind, ausgenommen. Wollte man auf Grund der Beobachtungen ausserhalb des Körpers das Saccharin verbieten, so würde man vor allem den Zucker und den Wein verbieten müssen, denn sie stören die Verdauung ungleich stärker. In der Erwägung, dass das Saccharin nach der Angabe von Worms manchen Personen Beschwerden verursacht, sowie weiterhin, dass der Käufer saccharinirter Nahrungsmittel unter Umständen eine gewisse materielle Schädigung erleidet, ist der Verfasser nicht für die unbedingte Freigabe des Saccharins und fordert für saccharinhaltige Nahrungsmittel den Declarationszwang.

Auch nach H. Meyer*) besteht das Saccharin des Handels aus 70 % Orthosulfamin-Benzoësäure-Anhydrid und 30 % Parasulfamin-Benzoësäure. Ferner soll nach dem Verfasser 1 %ige Schwefelsäure bei der Temperatur des Wasserbades das Saccharin zersetzen, wodurch der süsse Geschmack verschwindet. Wenn dies auch mit organischen Säuren bei der gewöhnlichen Temperatur der Fall wäre, so würde die wichtige Anwendung des Saccharins als Ersatz des Zuckers bei conservirten sauren Fruchtsäften und dergleichen hinfällig werden. Verfasser hofft hierüber später zu berichten.

Weiter hat Jan Huygens untersucht, welchen Einfluss der Gebrauch von kleinen Quantitäten Saccharin bei dem Menschen hat. Eine Person gebrauchte von reinem Saccharin in 58 Tagen 17,4 g, also täglich durchschnittlich 0,3000 g, in Speisen und Getränken, worin sie sonst Zucker gebrauchte. Zucker wurde so streng wie möglich ausgeschlossen. Während des Saccharingebrauches war eine Verminderung des Appetits oder eine Störung der Digestion gar nicht zu beobachten. Ungeachtet der Vermischung mit Saccharin schmeckten alle Speisen ganz wie gewöhnlich. Ein ekelhafter Geschmack (wie Kohlschütter, Elsasser und Hedley behaupten, dass solchen ihre Patienten empfunden) wurde gar nicht beobachtet. Die Neigung nach süssen Speisen und Getränken vermehrte sich sogar. Das Gewicht des Körpers (68,5 kg) blieb unverändert. Der Harn wurde wöchentlich einmal untersucht. Eine Vermehrung der Chloride wurde gefunden in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Aducco und Mosso. Eine Verminderung der Aetherschwefelsäure, wovon Salkowski berichtet, wurde nicht constatirt, vielmehr wurde eine

*) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chem. en Toxik. 1890, 2, 33.

kleine Vermehrung gefunden. Saccharin konnte immer in dem Harne nachgewiesen werden, Zucker und Albumin waren abwesend. Verfasser zieht hieraus den Schluss, dass der Gebrauch von kleinen Mengen reinen Saccharins während längerer Zeit bei dem gesunden Menschen gar keine schädlichen Folgen habe.

Darnach hat der Autor die toxische Wirkung untersucht von grossen Quantitäten Saccharin bei intravenöser Injection. Er fand, dass die toxische Dosis von reinem Saccharin 1 bis 2 g pro Kilogr. des Thieres (eines Kaninchens) beträgt, während eine letale Dosis nicht gefunden werden konnte. Diese grosse Dosis und die Thatsache, dass deren Anwendung per os beim Menschen nothwendig Brechung verursachen wird, berechtigen zu der Behauptung, dass selbst viel grössere Dosen Saccharin, als zum Versüssen von Speisen nöthig, durchaus keine auch nur im geringsten giftige Wirkung ausüben.

Das Saccharin des Handels, das reine Saccharin und der geschmacklose Stoff (Sulfaminbenzoësäure) wirken auf das centrale Nervensystem ein, doch sind dazu sehr grosse Dosen nöthig, bei dem Saccharin des Handels wenigstens 2 g, bei dem reinen Saccharin wenigstens 1 g bei intravenöser Injection. Das reine Saccharin übt eine hypnotische Wirkung aus, es verursacht Lähmungserscheinungen und setzt die Reflexreizbarkeit herab. Die Puls- und Athmungsfrequenz wird nicht beeinflusst. Der geschmacklose Stoff ist weniger wirksam als das reine Saccharin, kann aber auch Zuckungen und Krämpfe und später Lähmung und Verminderung der Reflexreizbarkeit verursachen.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Plugge untersuchte Verfasser die antifermentative Wirkung von Saccharin bei Digestionsexperimenten ausserhalb des Körpers, obgleich er diesen Experimenten keinen grossen Werth beilegt, weil es einen grossen Unterschied giebt, ob einige Stoffe bei gewisser Temperatur in einem Reagiercylinder zusammengefügt werden, oder ob der Digestionsprocess auf natürliche Weise im menschlichen Organismus stattfindet. Verfasser operirte mit einer neutralen Saccharinlösung, welche bereitet wurde durch Lösung von reinem Saccharin in möglichst wenig Natronlauge und nachherige Neutralisation mit Salzsäure, und mit einer ebenso bereiteten Lösung des geschmacklosen Stoffes. Das Resultat war, dass die Quantitäten, welche nöthig sind, um den Speisen und Getränken den gewöhnlichen Grad von Süssigkeit zu geben, auch ausser dem Körper nicht im Stande sind, der diastatischen Wirkung des Speichels oder der peptonisirenden Wirkung des Magensaftes zu schaden. Die Schlussfolgerung des Verfassers ist also, dass wir den Zucker in unseren Nahrungsmitteln ohne Schaden durch das Saccharin ersetzen können *).

---

*) De onschadelykheid van de vervanging des suiker in ons voedrel door saccharine, Academisch Proefschr. 1890.)

Nach L. Nékám *) wird die Verdauung des Fleisches, welche Zucker um 16 % vermindert, durch Saccharin um 20 % befördert.

R. Kayser **) berichtet, dass durch *saccharinhaltige Nahrungs- und Genussmittel* eine ungünstige Beeinflussung der Ernährungsvorgänge nicht stattfindet, auch nicht bei längerer Anwendung, jedoch ist zur Zeit noch nicht mit Sicherheit zu beurtheilen, ob nicht bei dauernder und ausschliesslicher Verwendung des Saccharins als Süssstoff schädliche Nebenwirkungen desselben auftreten können. K. stellt weiter die These auf, dass Nahrungs- und Genussmittel, welche ihren süssen Geschmack ganz oder theilweise einer Beimischung von Saccharin verdanken, in der Regel als nachgemacht oder verfälscht im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes zu beurtheilen sind.

Es befanden sich nach Friedr. Jessen ***) bei Verabreichung von 3,0 g pro Kilogramm Thier die Versuchsthiere wohl und zeigten nicht die geringste Veränderung. Somit könnte ein Mensch von 70 kg Körpergewicht ohne Schaden 210,0 g Saccharin zu sich nehmen. An Süssigkeit würde es einer Menge von 63,0 kg Zucker entsprechen. Die Wirkung des Saccharins auf die Verzuckerung der Stärke durch Ptyalin ist eine hemmende, wenn saures Saccharin angewandt wurde. Das Saccharin. solubile hemmt die Zuckerbildung nicht im geringsten. Dagegen hält eine Saccharinlösung von 0,04 % die Peptonisirung des Eiweiss zurück und verhindert in stärkerer Concentration bedeutend. Auf die Verdauung wirkte ein anhaltender Saccharingenuss nicht hindernd, Verfasser nahm 3 Monate lang täglich 0,2 g Sacch. zu sich. Die grösste Menge Sacch. wurde durch den Harn wieder ausgeschieden. Bereits nach einer halben Stunde konnte Verfasser das Sacch. im Harn nachweisen, nach 2½ Stunden erschienen nur noch Spuren, und nach 24 Stunden war die letzte Spur verschwunden. Die alkalische Harngährung wurde durch 0,01 % Sacch. um 24 Stunden, durch stärkere um viele Tage bis zu mehreren Wochen verhindert. Die Milchsäuregährung wurde durch 0,2 % Sacch. verlangsamt. Die Fäulniss der Eiweisskörper wurde durch 0,1 % Sacch. pur. 14 Tage lang verhindert, während Sacch. sol. in Concentration von 0,2 % ohne Einfluss in dieser Beziehung erscheint. Auf pathogene Spaltpilze konnte bei Concentrationen von 0,15 bis 0,5 % keine irgendwie entwickelungshemmende Wirkung beobachtet werden; es wurden Reinculturen von Cholera- und Typhuspilzen in Saccharinnährgelatine geimpft, und wurde in den Gläsern ein gleich energisches Wachsthum als in den Controllgläsern ohne Saccharin beobachtet.

W. R. Dunstan und O. T. C. Bloch †) berichten über

---

*) Chem. Zeit. 1890, 14, 407.

**) Pharm. Centralhalle 1890, 31, 321.

***) Arch. f. Hyg. 1890, X, 1.

†) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1065, 429. Vergl. auch: Brit. med. Journ. 1890, No. 1522, 493.

Verunreinigungen der Handelssalicylsäure. Als Verunreinigung der Salicylsäure fanden die Verfasser *Orthokresotinsäure,* welche schon in kleinen Mengen den Schmelzpunkt der Salicylsäure sehr erniedrigt, ferner *Metakresotinsäure* und in gegenwärtiger Handelswaare auch *Parakresotinsäure.* Zur Reinigung der Salicylsäure von der Parakresotinsäure erwies sich die folgende Methode als am geeignetsten: 100 g Salicylsäure werden mit 97 g Bleicarbonat und 700 cc Wasser gemischt, die Mischung in einem Wasserbade ½ Stunde lang unter beständigem Umrühren erhitzt und nach vorbeigegangener Reaction 800 cc Methylalkohol zugesetzt. Dann kocht man auf, filtrirt das sich ausscheidende basische Salz ab und lässt das abgekühlte Filtrat auskrystallisiren. Eine so gereinigte Säure krystallisirt in ausgesprochenen prismatischen, zwischen 156,5 bis 157 ° C. schmelzenden Krystallen. — M. Charteris, der die oben bezeichneten Verunreinigungen der Salicylsäure auf ihre physiologische Wirksamkeit prüfte, fand, dass die aus sehr leichten weissen, seidenartigen, bei 163 ° schmelzenden Krystallen bestehende *Orthokresotinsäure* sowohl, als auch die aus weisslichem, grobem Pulver bestehende, bei 151 ° schmelzende *Parakresotinsäure* langsame, aber sichere Gifte sind. Sie verursachen Hinfälligkeit und Paralyse, die zunächst von den hinteren Gliedern ausgehen, sich nach und nach aber über den ganzen Körper erstrecken. Bei einem Kaninchen beträgt die letale Dosis für 1 Pfund Körpergewicht 1 grain. Die aus harten, weissen, bei 174,5 ° C. schmelzenden Krystallen bestehende *Metakresotinsäure* erwies sich als unschädlich.

K. Imendörffer*) hat für die Löslichkeit der *Salicylsäure* in wässerigen alkoholischen Flüssigkeiten nachstehende Zahlen gefunden: 1 Th. Salicylsäure wird gelöst von

4,7	Th.	80 °	Alkohol
6,7	„	70 °	„
10	„	60 °	„
19	„	50 °	„
49	„	40 °	„
206	„	30 °	„
338	„	20 °	„
547	„	10 °	„

Hydrargyrum salicylicum. Das in der Therapie angewandte Quecksilbersalicylat ist das secundäre oder basische Salz, welches der Formel $C_6H_4\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\!\!>\!Hg$ entspricht. Der Quecksilbergehalt beträgt 59,52 %, der des neutralen Salzes 42,2 %. Von dem jetzt in Deutschland angewandten Präparat der chemischen Fabrik von Dr. v. Heyden Nachf. ist die Darstellungsart nicht bekannt; es ist ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses, feines, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Mit Chlor-, Brom- und Jodalkalien bildet das Salz in Wasser lösliche Doppelsalze,

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 395.

ebenso wird es durch erwärmte Natrium- und Kaliumcarbonatlösung, unter schwacher Kohlensäureentwickelung, aufgelöst; Natronlauge zersetzt dasselbe nicht, löst es vielmehr unter Bildung eines Doppelsalzes. — Es wird als Antisyphiliticum innerlich zu 0,01 bis 0,025 in Pillen mit Nachtrinken warmer Milch oder als intramuskuläre Injection zu 0,01 mit Kalium carbonicum oder Paraffinum liquidum oder äusserlich zu Umschlägen, Salben, Streupulver verwendet *).

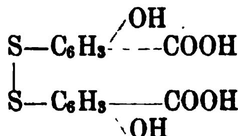
Neutrales Quecksilbersalicylat zeichnet sich nach H. Andres **) von den analogen (Phenol-, Thymol-, Naphtol-)Quecksilberpräparaten durch seine bewiesene geringere Giftigkeit bei innerlichem und äusserlichem Gebrauch aus.

Das nach Göpel dargestellte Quecksilbersalicylat enthält nach den Analysen von A. 59,20 und 59,34 % Quecksilber, entspricht also nicht der neutralen Verbindung $(C_6H_4, OH, COO)_2Hg$, sondern dem basischen Salze $C_6H_4\langle{}^{O}_{COO}\rangle Hg$. Die Darstellungsweise des ersteren Salzes muss demnach noch als eine offene betrachtet werden.

Schimmel & Co. ***) stellten das specifische Gewicht des *Aethylsalicylates* mit 1,1345 fest, entgegen den Angaben der Lehrbücher, in denen es sich mit 1,1843 verzeichnet findet.

Jodsalicylsäurejodid wird nach einem Patent Bayer & Co. †) aus einer Mischung von Jodjodkaliumlösung und Natriumsalicylatlösung durch Zusatz von Natronlauge, worin genannte Verbindung unlöslich ist, gefällt. Die Verbindung bildet ein schön rothes Pulver, welches sich bei 200° dunkel färbt und bei 235° schmilzt. Die Verbindung ist das Kaliumsalz des Jodsalicylsäurejodids, das durch Digeriren mit Säuren in ein lebhaft rothes Pulver, das freie Jodsalicylsäurejodid, übergeht.

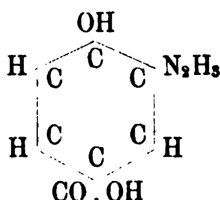
Ueber dithiosalicylsaures Natrium von H. Lindenborn ††). Das dithiosalicylsaure Natrium II ist ein grauweisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches sich leicht und ohne Rückstand in Wasser löst. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid schwache Violettfärbung. Aus einer sauren Lösung des Salzes setzt sich die in Wasser fast unlösliche Säure in harzigen Tropfen ab. Das dithiosalicylsaure Natrium I und II (dargestellt von dem Chemiker Bauer) sind zwei isomere Körper mit der Constitutionsformel:



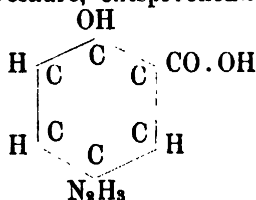
*) E. Merck's Circular, Januar 1890.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russland, 1890, 29, 517.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 45.
†) Durch Pharm. Ztg., 1890, 35, 588.
††) Berl. Klin. Wochenschr. 1889, 568.

sie bestehen demnach aus zwei Molekülen Salicylsäure, welche durch zwei Moleküle Schwefel verkettet sind. Das Salz wurde in leichteren Fällen von akutem Gelenkrheumatismus mit Erfolg angewendet; es scheint nach des Verfassers Beobachtungen vor dem Natriumsalicylat den Vorzug kräftigerer Wirkung und keiner üblen Nebenwirkung auf den Magen, das Herz und die Gefässe zu besitzen, auch entsteht kein Collaps und kein Ohrensausen.

Ueber Orthohydracin-paraoxybenzoësäure und Parahydracin-orthooxybenzoësäure (Parahydrazinsalicylsäure) von R. Kobert *). Beide Körper besitzen nach den Versuchen des Verfassers starke antipyretische und antiseptische Eigenschaften. Die Orthohydracin-paraoxybenzoësäure, von Kobert „*Orthin*" genannt, entspricht der Formel:



Das freie Orthin ist ein in Substanz und Lösung sehr leicht zersetzlicher Körper. Das salzsaure Orthin dagegen ist haltbar, namentlich wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist, die Lösung aber fällt sehr bald dem Verderben anheim. Die Parahydracinorthooxybenzoësäure, entsprechend der Formel:



ist in der Wirkung dem Orthin gleich.

Nach den antipyretischen Versuchen von Unverricht scheinen sich jedoch diese Mittel als Antipyretine nicht zu empfehlen, da sie, ganz abgesehen von ihrer schlechten Haltbarkeit, wegen der unangenehmen Nebenerscheinungen, welche sie hervorbringen, hinter den gebräuchlichen Fiebermitteln zurückstehen.

Parakresotinsäure. Unter den drei isomeren Kresotinsäuren (Homologen der Salicylsäure), $C_6H_3(CH_3)(OH).COOH$ ist nach den Untersuchungen von Demme **) die *Parakresotinsäure* bei gleichzeitiger Ungefährlichkeit das verwendbarste Präparat. Die Parakresotinsäure krystallisirt aus wässerigen Lösungen in langen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 150° C., ist unzersetzt sublimirbar und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, besser in heissem, leicht in Alkohol, Aether

*) D. Med. Wochenschr. 1890, 21.
**) Therap. Monatsh. 1890, 4, 190; Wien. med. Presse 1890, XX I, 6.

und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blauviolette Färbung. Das parakresotinsaure Natron ist ein fein krystallinisches Pulver von deutlich bitterem, jedoch nicht widerlichem Geschmacke; es löst sich in 24 Theilen erwärmten Wassers, ohne sich beim Erkalten wieder auszuscheiden, und giebt mit Eisenchlorid dieselbe blaue Färbung wie die Säure.

A. Jorissen und Eug. Haiss*) berichten über das *Vorkommen des Vanillins in den Gewürznelken und im Nelkenöl;* der Nachweis ist in bekannter Weise geführt worden.

Schneegans**) hat auf dieselbe Weise *Vanillin*, etwa 0,100 aus den Körnern von Rosa canina darstellen können.

Villon***) berichtet über die *Erzielung von möglichst farblosen Tanninsorten bei der Fabrikation* wie folgt. Das Auslaugen geschieht in einem methodischen System von 6 Kufen bei 80—90° im Kohlensäurestrom. Nachdem das Extract sich abgesetzt und bei einer Temperatur von + 2 ° ca. 1/2 Stunde gestanden hat, scheiden sich alle anderen Extractivstoffe und die wenig löslichen Gerbstoffe aus und werden durch die Filterpresse getrennt. Zusatz von 0,5 Zinksulfat auf 100 g Tannin erleichtert das Absetzen. Hierauf titrirt man das Extract und setzt pro kg Tannin 2,5 kg Zinksulfat zu, das in seinem fünffachen Gewichte Wasser gelöst ist. In einem Bottich mit Rührwerk wird in das Gemenge Ammoniak geleitet, wodurch ein unlösliches Zinktannat niederfällt. Während des Einleitens des Ammoniaks wird die Flüssigkeit heiss gehalten. Nachdem das Zinktannat erst mit warmem, dann mit kaltem Ammoniakwasser gewaschen, wird es in seinem 5fachen Gewicht Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Durch weiteren Zusatz von Schwefelbaryumlösung trennt man Zinksulfat von der tanninhaltigen Flüssigkeit. Der aus Baryumsulfat und Zinksulfid bestehende Niederschlag wird nunmehr abfiltrirt und die Tanninlösung ist zum Eindampfen fertig.

2. *Benzolverbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.*

a. Verbindungen der Naphtalingruppe.

Unter dem Namen *Eikonogenum* †) ist ein neuer Patentartikel *„Amido-β-naphtolsulfonsaures Natrium“* als Entwickler an Stelle des Hydrochinons, Eisenoxalats und Pyrogallols empfohlen und in den Handel gebracht worden. Die Vorzüge vor den andern Entwicklern sollen im Wesentlichen in kürzerer Expositionsdauer, besserer Wiedergabe der feinsten Details und verhältnissmässiger Billigkeit beruhen, und es hat sich lebhafte Nachfrage nach demselben geltend gemacht. Die Specialvorschriften zur Herstellung

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 32.

**) Journ. Pharm. Elsass-Lothr. 1890, 97.

***) Bull. Soc. chim. de Paris par Journ. de Chemie et Pharm. 1890, No. 4.

†) Handelsbericht von Gehe & Co., April 1890, 51.

von Lösungen, wie sie von den Fabrikanten empfohlen werden, theilen Gehe & Co. auf Verlangen gern mit.

Nach Filehne *) besitzt *Tetrahydro-β-naphtylamin* die Eigenschaft, die Körperwärme um einige Grade zu erhöhen, wie Experimente an Thieren ergeben haben. Von hervorragender ärztlicher Seite ist die Entdeckung derartiger sicher und gleichmässig wirkender Mittel als eine für die Medicin beachtenswerthe Thatsache bezeichnet.

b. Verbindungen der Anthracengruppe.

Ueber Anthrarobin. H. Mühe **) giebt Reactionen zur Unterscheidung des Anthrarobins und des Goapulvers, als welches er ein ihm als Anthrarobin bezeichnetes Präparat erkannte.

0,1 g Anthrarobin mit 20 g einer 2,5%igen Boraxlösung.	Goapulver.
Lösung mit dunkelgelber Farbe.	Unvollständige Lösung zu einer undurchsichtigen, beim Verdünnen mit Wasser eine braunrothe Farbe zeigenden Flüssigkeit.
verdünnte Natronlauge.	
Lösung mit gelbbrauner Farbe, durch Schütteln mit Luft erst grün, dann blau und schliesslich violett werdend.	Lösung mit schön violetter Farbe.
conc. Schwefelsäure.	
Lösung mit tief braungelber Farbe.	Lösung mit rothgelber Farbe.
auf Platinblech schmilzt, verkohlt u. verbrennt es.	Verbrennt, nach dem Schmelzen u. Verkohlen unter Bildung von gelb gefärbten Dämpfen, Asche hinterlassend.
rauchende Salpetersäure.	
Lösung mit rother Farbe, nach dem Betupfen mit NH_3 violett werdend.	wie Anthrarobin.

III. Theerfarbstoffe.

Pyoktanin, ein neues Antisepticum von E. Merck ***). Professor Dr. Stilling in Strassburg hat die Entdeckung gemacht, dass gewisse Anilinfarbstoffe am lebenden Organismus eine bakterientödtende Wirkung ausüben können, welche sich besonders wohlthätig auf eiternden Wundflächen bemerkbar macht, daher

*) Durch Handelsber. von Gehe & Co., April 1890, 46.
**) Apoth.-Zeit. 1890, V, 105.
***) Circul. v. E. Merck, April 1890.

ist ihnen von dem Entdecker der Name „Pyoktanin", eitertödtendes Mittel (von πῦον, Eiter, und κτείνω, tödten), beigelegt worden.

Das Pyoktanin ist nach des Verfassers Mittheilungen ein Antisepticum, das nicht nur die schädlichen Wirkungen krankheitserregender Stoffe fernhält, sondern auch, was bisher so gut wie unmöglich war, schon bestehende Entzündungen, vor Allem aber Wund- und Geschwüreiterungen, zu heilen vermag. Das Mittel ist gänzlich ungiftig und geruchlos; es ist daher bezüglich seiner bakterientödtenden Wirkung am lebenden Organismus dem giftigen Sublimat überlegen.

Der scheinbare Uebelstand, welcher in dem starken Färbevermögen der Pyoktanine und deren Präparate liegt, birgt für den Arzt den Vortheil, dass ihm die Controlle der Applicationsstelle erleichtert ist. (Pyoktaninflecke werden durch Eau de Javelle oder Seifenspiritus schnell und gründlich beseitigt.)

Die Firma E. Merck, welcher seitens des Entdeckers das Pyoktanin zum alleinigen Vertriebe übergeben worden ist, bringt vorerst zwei Arten davon in den Handel: ein blaues und ein gelbes *(Pyokt. caeruleum* und *aureum).*

Ueber die Anwendung der Anilinfarbstoffe veröffentlicht J. Stilling *) infolge von verschiedenen Seiten eingegangener Anfragen über die Anwendung und Dosirung jener Präparate einige kurze Notizen, die er später ausführlicher zu geben verspricht. Zunächst aber verwahrt er sich gegen die in den Tagesblättern zum Theil hervorgetretene Meinung, als ob die Anwendung der Anilinfarbstoffe eine vollständig fertige und abgeschlossene Sache sei, und betont, dass sich dieselbe vielmehr, wie es auch nicht anders sein könne, erst im Stadium der Entstehung befände.

Er habe, von rein theoretischen Gesichtspunkten ausgehend und an diese botanische und physiologische Experimente knüpfend, die Anwendung der Anilinfarbstoffe als Antiseptica aus folgenden Gründen empfohlen:

1. sind sie als völlig ungiftig zu bezeichnen;
2. sind die Anilinfarbstoffe sehr diffusionsfähig;
3. sie coaguliren vor allen Dingen kein Eiweiss, was man keinem einzigen der bisher angewandten antiseptischen Mittel nachrühmen kann;
4. die antibakterielle Wirkung der Anilinfarbstoffe kommt der des Sublimats am nächsten.

Der blaue Farbstoff ist dem gelben durch viel grössere antiseptische Wirksamkeit überlegen. Verfasser ist der festen Ueberzeugung, dass in den Anilinfarbstoffen Mittel gegeben sind, welche eine grosse Anzahl infectiöser Processe, in erster Linie Eiterungen, erfolgreich zu bekämpfen im Stande sind. Die bisher dargestellten Präparate sind: 1. Substanz zum Aufstreuen auf grössere Wunden und Geschwüre. 2. Grosse und kleine Stifte, letztere besonders in der augenärztlichen Praxis anzuwenden. 3. Streupulver, in der

*) Berl. Klin. Wochenschr. 1890, 531.

Augenheilkunde, 1 ‰ bei leichten Conjunctivalerkrankungen, 2%ige blaue Pulver bei schweren derartigen Krankheiten. 4. Salbe, in der Regel 2%ige. 5. Lösungen, 1 ‰ und 1 %; da sich diese Lösungen leicht bei Licht zersetzen, so sind sie in dunklen Gläsern aufzubewahren und etwa alle 8 Tage zu erneuern.

Anilinfarbstoffe als Antiseptica von O. Oesterle *). In der Erwägung, dass vielleicht auch andere Anilinfarbstoffe, als die sogenannten Pyoktanine, als Antiseptica Anwendung finden können (falls sie frei von Arsen sind), hat der Verfasser es unternommen, eine Anzahl von im Handel erhältlichen Anilinfarbstoffen auf Arsengehalt zu prüfen, und zwar nach dem Gutzeit'schen Verfahren. Mit den unten genannten Körpern wurde nach einer Stunde keine Arsenreaction erhalten, es sind: Pyoktaningelb, Pyoktaninviolett, Methylviolett röthlich, Methylviolett bläulich, Indulin, Kongoroth, Chrysoidin, Methylorange, Diamantfuchsin OO, Reinblau, Malachitgrün, Corallin, Phloxin BBN, Alkaliblau, Marineblau, Nicelsonsblau, Brillantgrün. Andere Anilinfarbstoffe, die gleichfalls zur Untersuchung herangezogen wurden, enthielten zum Theil sehr geringe, zum Theil grössere Mengen von Arsen.

In Bezug auf diese von O. Oesterle gemachten Ausführungen bemerkt M. C. Traub **), dass die Theerfarbstoffe, die in der Färberei Verwendung finden, für den medicinischen Gebrauch nicht zu verwerthen sind, da sie, auch wenn sie von Arsen frei sind, infolge der Bereitungsweise Körper enthalten können, die sie für die Wundbehandlung ungeeignet machen. Abgesehen davon, dass z. B. die Methylviolette des Handels durchaus keine einheitlichen Körper sind, werden denselben auch Dextrin, Stein-, Kochsalz und Zucker zugesetzt, um eine billigere Waare zu erzielen.

O. Liebreich ***) erklärt die von verschiedenen Seiten gemeldeten verschiedenartigen Resultate, welche bei der Behandlung mit aus ein und derselben Quelle bezogenem Methylviolett erhalten wurden, dadurch, dass eben dieses Methylviolett oder Pyoktanin ein beliebiges, jedesmal anders zusammengesetztes Gemenge von Farbstoffen sei, welches eine sichere therapeutische Beobachtung von vornherein ausschlösse. Das Pyoktanin ist eben kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener Farbstoffe, welche unter dem Namen „Methylviolett" längst bekannt sind.

Anonymer Verfasser †) behandelt die *Controlle des Methylvioletts.* Unter den Methylvioletten sind das Tetra-, Penta- und Hexamethylviolett wohl definirte Verbindungen, welche sich durch ihr Verhalten zu concentrirter Salzsäure sehr leicht von einander unterscheiden lassen. Vf. bespricht die Reindarstellung und fordert die Fabrik von E. Merck auf, anzugeben, welche Verbindung sie eigentlich garantirt.

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharmac. 1890, 28, 237.
**) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1890, 28, 323.
***) Therap. Monatsh. 1890, 344.
†) Deutsche Chem. Zeit. 1890, 5, 242.

Das *Methylenblau* soll nach Ghillany*) bei subcutanen Injectionen schmerzstillend wirken.

IV. Aetherische Oele.

Williams**) berichtet über die *Prüfung ätherischer Oele nach Maumené's Probe*: Beim Vermischen von 50 g Oel mit 10 cc concentrirter H_2SO_4 wurden folgende Temperaturerhöhungen in Graden Fahrenheit erhalten:

Anis.	Bergamotte.	Cajeput.	Kümmel.
156	178—186	73—91	120—136
Cassia.	Cederholz.	Zimt.	Citron.
102	46—55	136—150	166
Citronelle.	Nelken.	Eukalyptus.	Geranium.
152	122—130	83—98	96
	Lavendel	Lavendel	Lavendel
Wachholder.	Mitcham.	Hitichin.	französisch.
144—190	113—120	142	108—112
Limon.	Muskatblüthe.	Bartgras.	Muskatnuss.
152—163	116—122	104—114	118—123
	Pfefferminze.	Pfefferminze.	Pfefferminze.
Pomeranze.	Mitcham.	amerik.	japan.
144—152	67—70	72—94	68—78
Polei.	Rosmarin.	Raute.	Salbei.
54—84	109—134	151—182	157
Sassafras.	Terpenthin.	Thymian.	Eisenkraut.
52—89	136—178	108—132	104—120

Verschiedene Sorten Cassiaöl, die anscheinend mit Kolophonium verfälscht waren, zeigten Temperaturerhöhungen von 147 bis 200° F.

Pyrrol, ein empfindliches Reagens für eine Gruppe ätherischer Oele von Anton Ihl.***) Jene ätherischen Oele, welche Derivate des Allylbenzols $C_6H_5 . C_3H_5$ enthalten, also Zimtaldehyd, Eugenol, Safrol, Anethol, geben mit Pyrrol charakteristische Farbenreactionen. Am empfindlichsten wirkt Pyrrol auf Zimtöl ein. Eine sehr verdünnte alkoholische Zimtöllösung, versetzt mit etwas verdünnter alkoholischer Pyrrollösung und concentrirter Salzsäure, giebt zuerst eine gelbrothe Färbung, die schnell dunkelroth wird und schliesslich einen dunkel gefärbten Niederschlag ausscheidet. Spuren von Zimtöl und umgekehrt von Pyrrol sind noch nachweisbar. Nelkenöl gibt, ebenso behandelt, eine prachtvolle karminrothe Färbung. Pimentöl zeigt ebenfalls

*) Zeitschr. des österr. Apoth. Vereins 1890, 318.
**) Chemical-News 61, 64—65.
***) Chem. Zeit. 1890, 14, 438.

eine sehr schöne karminrothe Farbenreaction. Sassafrasöl giebt eine prachtvolle rosenrothe Färbung. Esdragonöl bewirkt eine schön karminrothe Farbenerscheinung. Bei Fenchelöl tritt die Reaction schon schwach auf; Anis- und Sternanisöl geben nur noch gelbliche Färbungen.

Ueber die *Jodabsorption ätherischer Oele* macht Rowland Williams*) Mittheilungen, in denen er namentlich betont, dass es durchaus erforderlich ist, die Jodabsorption sowohl nach 4, wie nach 18 Stunden zu bestimmen. Für ein Pfefferminzöl fand Autor z. B. die folgenden Absorptionswerthe:

nach	4 Stunden	46	%
„	6 „	46	„
„	24 „	67	„
„	48 „	102	„

Zur Prüfung ätherischer Oele. E. Dieterich**) versuchte auf physikalischem Wege Anhaltepunkte für die Beurtheilung der ätherischen Oele zu gewinnen und ging dabei von der Thatsache aus, dass die sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele sich gegen Lösungsmittel anders verhalten als die Terpene. Als geeignetes Lösungsmittel wurde Spiritus dilutus benutzt, gegen welchen die verschiedenen Oele ein weit auseinander liegendes Lösungsvermögen besitzen. Zu den Versuchen wurde 1 g Oel in 10 g absolutem Alkohol gelöst und tropfenweise so viel Wasser aus einer Pipette hinzugefügt, dass eben dauernde Trübung eintrat. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter wurde notirt. Nach 10monatlicher Aufbewahrung wurde die Untersuchung wiederholt. Die erhaltenen Zahlen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Zur *Prüfung des Oleum Amygdalar. amar. aether.* bemerken Schimmel & Co. ***), dass weder Siedepunkt noch specifisches Gewicht Anhalt geben, ob aus Mandeln oder künstlich aus Benzylchlorid dargestelltes Oel vorliegt, sondern die Verschiedenheit nur darin liegt, dass das aus Benzylchlorid dargestellte Oel einen kleinen nicht zu entfernenden Gehalt von gechlorten Producten aufweist. Die Prüfung auf Chlorgehalt wird in folgender Weise ausgeführt: In eine kleine Porzellanschale, welche in einer grösseren steht, wird ein fidibusartig zusammengefaltetes und mit dem zu untersuchenden Oel getränktes Stückchen Filtrirpapier gebracht und angezündet. Dann wird ein etwa 2 Liter fassendes, mit destillirtem Wasser befeuchtetes Becherglas darübergestürzt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden gelöst mit wenig destillirtem Wasser auf ein Filter gespült. Das Filtrat muss vollkommen chlorfrei sein, wenn echtes, auf natürlichem Wege aus Mandeln oder Pfirsichkernen destillirtes Oel vorliegt.

*) Chem.News 1889, Vo. 60, Nr. 1566.
**) Helf. Annal 1889, 101.
***) Bericht von Schimmel & Co., 1890, April, 29.

Nach Heppe*) lässt man einige Tropfen des Oeles in ein schmelzendes Gemisch von Aetzkali und Salpeter fliessen, rührt mit einem Platindraht gut durch, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, säuert mit Salpetersäure an und prüft auf Chlor. Sch. u. Co. ziehen die erste Methode als einfachste vor.

Anisöl. Für die *Werthbestimmung des Anethols***) sind spec. Gewicht und Schmelzpunkt maassgebend. Das spec. Gew. ist bei 25° C. 0,986, der Schmelzpunkt liegt bei 21—22° C. Letzterer wird einfach durch Einstellen eines Thermometers in eine Flasche mit schmelzendem Anethol bestimmt. Gewöhnliches Anisöl schmilzt schon bei 15° C., minderwerthige, durch fractionirte Destillation gewonnene Anethol-Sorten, je nach Reinheit, zwischen 15 u. 21°. Durch vielfache Berührung mit der Luft wird ein kleiner Theil Anethol oxydirt, wahrscheinlich zu *Anisaldehyd,* wodurch das spec. Gew. erhöht, dagegen der Schmelzpunkt erniedrigt wird.

Tilden & Beck***) haben mehrere krystallisirte Körper in den Niederschlägen aus *ätherischen Aurantieenölen* erhalten, so aus den Niederschlägen des in Montferrat fabricirten *Limettenöls* eine in hellgelben Prismen auftretende als *Limettin* bezeichnete, nicht glykosidische, bei 122° schmelzende und bei 200° siedende, bitter und styptisch schmeckende Substanz, der die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zukommt, und welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und ohne Veränderung in alkoholischen Alkalilaugen löst. Beim Kochen mit Kalilauge liefert Limettin Phloroglucin, Essigsäure und etwas Ameisensäure und einen dem Limettin ähnlichen, aber bei 147° schmelzenden Körper von der Formel $C_{14}H_{12}O_5$, welcher entstanden zu sein scheint, indem eine Acetylgruppe durch Wasserstoff verdrängt wird, gemäss der Formel $C_{14}H_{11}(O.C_2H_3O)O_4 + NaOH = C_{14}H_{11}(OH)O_4 + NaO.C_2H_3O$. Das Limettin ist nicht identisch mit dem krystallinischen Körper in den Absätzen des Limonenöls, welcher glänzende gelbe Nadeln bildet, die bei 115—116° schmelzen und der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ entsprechen. Bergamottöl enthält in seinen Absätzen einen von beiden verschiedenen, in kleinen farblosen Prismen erscheinenden Körper, der bei 270° schmilzt und der vielleicht das *Bergapten* von Mulder und Ohme ist.

Zur *Constitution des Asarons* von J. F. Eykman†). Im ätherischen Oele von Asarum europaeum sind bekanntlich zwei sauerstoffhaltige aromatische Körper vorhanden. Ein flüssiger, der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)(C_3H_5)$, welcher mit dem Eugenolmethyläther identisch ist, und das krystallinische Asaron. Letzteres hat die Zusammensetzung $C_6H_2(OCH_3)_3.C_3H_5$. Die Stellung der drei Methoxylgruppen ist durch die Untersuchung von Will

*) Chem.-techn. Central-Anz. 1890, 131 durch Bericht von Schimmel Co. 1890, Okt., 31.

**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 4.

***) Journ. of Chem. Soc. 1890, 323, d. Pharm. Ztg. 1890, 35. 509 und Apoth. Zeitg. 1890, 5, 152.

†) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 3172.

festgestellt worden, dagegen war es bezüglich der Gruppe C_3H_5 fraglich, ob dieselbe Allyl oder Propenyl ist. Eykman hat nun gefunden, dass die Dispersionsverhältnisse ein einfaches Mittel geben, um zwischen Allyl und Propenyl zu entscheiden. Die in dieser Hinsicht angestellten optischen Versuche lassen keinen Zweifel, dass die Propenylgruppe vertreten ist. Das Asaron ist demnach Trimethoxypropenylbenzol.

Nach Ciamician und Silber*) ist Apiol ein Dimethylmethylenäther eines Allyltetraoxybenzols.

Aetherisches Oel der Betelblätter von J. F. Eykman**). Verfasser berichtete bekanntlich seiner Zeit in der Abtheilung Pharmacie der Naturforscherversammlung in Köln über ätherisches Betelöl, und zwar hatte die Untersuchung ein Sesquiterpen und ein Paraallylphenol (Chavicol) $C_6H_4\left\langle{OH \atop C_3H_5}\right.$ ergeben. Nach späteren Angaben von Schimmel und Co. dagegen soll das Betelöl hauptsächlich aus einem isomeren Eugenol $C_6H_3\left\{{OCH_3\ (1) \atop {OH\ (2) \atop C_3H_5\ (4)}}\right.$ bestehen. Eykman beschäftigte sich deshalb von neuem mit dem Betelöl. Das in Java aus demselben abgeschiedene Phenol wurde in Kalilauge gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von etwa vorhandenen nicht phenolartigen Körpern befreit und dann das Phenol durch Säure ausgeschieden, in Aether aufgenommen, gewaschen und durch fraktionirte Destillation bei 237° rein erhalten. Es war Chavicol; die empirische Zusammensetzung $C_9H_{10}O$ wurde durch die Elementaranalyse und durch die Darstellung von Methyl- und Aethylchavicol sicher gestellt. Das Chavicol bildet eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit von eigenartigem, etwas kreosotartigem Geruch, lässt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Chloroform klar mischen und ist in Kalilauge klar löslich. Die gesättigte wässerige Lösung wird unter geringer Laktescirung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blau gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Weingeist verschwindet. Die höher siedenden Antheile des Phenols werden in alkoholischer Lösung ziemlich dunkel gebläut, was auf das Vorhandensein eines zweiten Phenols hinweist. Verfasser verglich nun das von Schimmel & Co. aus getrockneten Betelblättern dargestellte ätherische Oel mit dem von ihm aus frischen Blättern gewonnene. Ersteres war braun, roch wie gewöhnliche trockene Theeblätter, hatte 1,024 spec. Gewicht bei 15° und liess bei 200° nur ganz geringe Mengen überdestilliren, während letzteres farblos mit schwachem Stich ins grüngelbliche war, sehr angenehmen, kräftigen, reinen Betelgeruch zeigte, 0,969 spec. Gewicht bei 15° hatte und einen ansehnlichen Theil bei 173 bis 190° übergehen liess. Das Phenol von Schimmel & Co. der

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2283.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 9736.

Formel $C_{10}H_{12}O_2$ ist o-Methoxychavicol. Es siedet bei 254 bis 255° und wird in alkoholischer Lösung durch Fe_2Cl_6 tiefblau. — Die Differenz in den Angaben erklärt sich demnach dadurch, dass anscheinend die getrockneten Blätter nur noch die höher siedenden Bestandtheile enthalten, oder vielleicht auch dadurch, dass Schimmel & Co. das Betelöl mit gespannten Dämpfen darstellten, und infolgedessen die höher siedenden Antheile völliger zur Abscheidung kamen, während die löslichen (Chavicol) im Destillationswasser gelöst blieben. Jedenfalls entbehrt das Schimmel'sche Oel derjenigen Bestandtheile, welche den Betelblättern ihren ganz charakteristischen, angenehmen Geruch verleihen.

Demgegenüber berichten Schimmel & Co.*), dass die Verschiedenheiten der Oele in klimatischen und Boden-Verhältnissen zu suchen sind. Bei der Vergleichung der Phenole eines aus frischen Blättern destillirten Oeles und eines solchen aus trockenen, konnte kein Unterschied im Geruch festgestellt werden, obgleich das aus frischen Blättern destillirte Oel ausser dem Betelphenol zweifellos noch ein zweites Phenol enthielt. Dies ging einestheils aus dem niedrigeren Siedepunkt, anderentheils daraus hervor, dass ausser dem bei 49—50° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Benzoyl-Betelphenol, eine bei 72—73° schmelzende, in langen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten wurde, die vermuthlich die Benzoylverbindung des Chavicols ist.

Aus einer umfangreichen Arbeit von D. S. Kemp**) entnehmen wir als Hauptbestandtheile des Betelöls Terpene (173 bis 176°), Chavicol (237°) Betelphenol (254—255°), Sesquiterpen (260°). Eykman's Oel, aus grünen Blättern hergestellt, scheint nach Kemp alle vier Körper zu enthalten, das der Firma Schimmel & Co., aus getrocknetem Material bereitet, enthält nur die beiden zuletzt genannten Körper, die Hauptbestandtheile. Mac Ewan bemerkt zu den Ausführungen Kemp's, dass die frischen Betelblätter in Java verbreitete Verwendung gegen Halsleiden fänden, dass die getrockneten Blätter dagegen die Wirksamkeit der frischen Blätter nicht besitzen.

Oleum Carvi. Ueber *norwegisches Kümmelöl* berichtet C. Nicolaysen***). Kümmel wächst bis zu 71° 7' nördlicher Breite und im südlichen Norwegen bis 1098 m über dem Meere. In den letzten 10 Jahren sind aus Norwegen durchschnittlich jährlich für 120000 Mark ausgeführt worden, zur Hälfte nach Deutschland.

1. Kümmel aus Christiania (59° 55' n. B.) gab 6,1 % Oel.
2. Kümmel aus Tromsö (69° 39' n. B.) gab 6,4 % Oel.

Das norwegische Oel enthält viel weniger Carvol als das mitteleuropäische, im Durchschnitt etwa 48 % gegenüber 64,5 % des letzteren.

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 6.

**) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1029, 749; vergl. Repert. d. Pharmacie 1890, 116.

***) Chem. Ztg. 1889, 13, 1704.

Nach dem Bericht von Schimmel & Co.*) über *Cassia-Oel* ist man im Stande, jetzt ebensogutes Oel zu liefern als in früheren Jahren und ist besonders hervorzuheben, dass die Marken *Cheong Loong* und *Yan Loong* allen Anforderungen entsprechen, was aus folgenden tabellarischen Zusammenstellungen erhellt:

1. Cassia-Oele, uralte reine.

Marke Ayong	Spec. Gew. 1,062,	Harzgeh. $5\,{}^4/_{10}$ %	weich,	Zimtaldehydgeh. 76 %
„ „	„ 1,06	„ 6 „	„	72,9 „
„ „	„ 1,06	„ 7 „	„	89,4 „
„ Hop Lee	„ 1,059	„ 7 „	„	76,6 „
„ Tac Foong	„ 1,06	„ $5\,{}^1/_2$ „	„	78,4 „

2. Cassia-Oele der Harz-Periode.

Marke Yan Loong	Spec. Gew. 1,057,	Harzgeh. 26 %	hart,	Zimtaldehydgeh. 58 %
„ „ „	„ 1,059	„ 23 „	„	63,2 „
„ Cheong Loong	„ 1,056	„ 24 „	„	58,7 „
„ „ „	„ 1,051	„ 26 „	„	52,9 „
„ „ „	„ 1,061	„ 33 „	„	57,8 „
„ Luen Tai	„ 1,06	„ 38 „	„	47,1 „

3. Cassia-Oele der Uebergangs-Periode
(Untersuchungen vom 4. November bis 28. December 1889.)

Marke Cheong Loong	Spec. Gew. 1,06,	Harzggeh. 7,7 %	weich,	Zimtaldehydgeh. 55 %
„ „ „	„ 1,06	„ 6 „	„	58,9 „
„ „ „	„ 1,058	„ 8 „	„	49,4 „
„ Yan Loong	„ 1,061	„ 6 „	„	69,8 „
„ Cheong Loong	„ 1,06	„ 6 „	„	61,5 „

4. Cassia-Oele der neuen Aera.
(Untersuchungen vom 12. bis 26. März 1890.)

Marke Cheong Loong	Spec. Gew. 1,061,	Harzgeh. 4,6 %	weich,	Zimtaldehydgeh. 77,7 %
„ „ „	„ 1,061	„ 4,5 „	„	76,1 „
„ Yan Loong	„ 1,06	„ 5,0 „	„	77,1 „
„ Ye Tac	„ 1,061	„ 6,6 „	„	70,9 „
„ „ „	„ 1,061	„ 6,6 „	„	73,5 „

Spätere Untersuchungen gaben dieselben Resultate.**)

Einen Beitrag zur Prüfung des Cassiaöles lieferte Ed. Hirschsohn***).

Derselbe schlägt zur raschen Prüfung eines Cassiaöles folgendes Verfahren vor:

1. Beim Schütteln des Oeles in einem graduirten Rohre mit dem dreifachen Volum Petroläther (0,650 spec. Gewicht) darf weder eine Verminderung noch eine Vermehrung des abgeschiedenen Oelvolumens eintreten.

---

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 10.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 9.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 225.

Findet eine Verminderung statt, so können andere ätherische oder fette Oele oder auch Harz und Kerosin zugegen sein, bei einer Vermehrung des Volumens ist die Gegenwart einer grösseren Menge Ricinusöl wahrscheinlich.

2. Die klare Petrolätherausschüttelung, mit wirksamem Kupferoxyd oder besser Kupferoxydhydrat einige Minuten geschüttelt, darf kein grün oder blau gefärbtes Filtrat geben; ist dasselbe blau oder grün, so sind Colophonium oder Copaivabalsam vorhanden.
3. 1 Volumen des zu prüfenden Oeles muss mit 3 Volumen 70%igen Alkoholes bei 15° eine klare oder nur opalisirende Lösung geben; ist diese trübe und findet Abscheidung statt, so deutet dies auf Gegenwart von Petroleum oder anderer ätherischer oder fetter Oele oder grösserer Mengen von Colophonium.
4. Die obige Lösung des Oeles, in 70%igem Alkohol mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung (bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in 70%igen Alkohol) tropfenweise bis zu einem 1/2 Volumen versetzt, darf keinen Niederschlag zeigen, findet ein solcher sich ein, so ist Colophonium oder ein ähnliches Harz zugegen.

Schimmel & Co.*) berichten, dass sie bei Controlirung dieser von Hirschsohn angegebenen Methode zur Prüfung des *Cassia-Oeles,* wonach reines Cassia-Oel beim Schütteln mit Petroläther keine Volumänderung erfahren darf, gefunden haben, dass sowohl reines wie verfälschtes Oel eine Volumänderung erleidet, wenn auch reines eine geringere. Die Unterschiede sind für eine praktische brauchbare Probe zu gering. Beachtenswerth ist dagegen die andere von Hirschsohn gegebene Probe: Eine Lösung des Cassia-Oels in 70%igen Alkohol, im Verhältniss von 1:3, tropfenweise bis zu seinem halben Volumen mit bei Zimmertemperatur gesättigter Lösung von Bleiacetat in 70%gem Alkohol versetzt, darf keinen Niederschlag zeigen, andernfalls ist Colophonium oder ein ähnliches Harz zugegen. Nur ganz alte, durch sehr schlechte Aufbewahrung stark oxydirte Oele würden in Folge des hohen Zimtsäuregehaltes diese Probe nicht aushalten.

Im Weiteren berichten Sch. & Co., dass beim Einkauf von Cassia-Oel ein Zimtaldehyd-Gehalt von mindestens 75% zur Bedingung zu machen ist.

Schimmel & Co.**) führen für *quantitative Bestimmung des Zimtaldehyds* im Cassia-Oel folgende Methode der indirecten Bestimmung an: 75,0 g des Oeles werden in einer geräumigen Kochflasche mit 300 g einer siedend heissen, etwa 30%igen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium gemischt. Es scheidet sich *Zimtaldehyd-schwefligsaures Natrium* aus, wobei

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 14.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 12.

eventuell durch kaltes Wasser gekühlt werden muss. Alsdann fügt man 200 g heisses Wasser hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade, bis Lösung erfolgt und die Nichtaldehyde als ölige Schicht auf der wässerigen Lösung schwimmen. Nach dem Abkühlen schüttelt man die Nichtaldehyde mit Aether mehrfach aus und bestimmt durch Verjagung des Aethers das Gewicht der Nichtaldehyde, worauf man indirect das Gewicht der Zimtaldehyde berechnet. Die Art und Weise der Verjagung des Aethers ist von grosser Bedeutung, da die Nichtaldehyde des Oeles etwas flüchtig sind. Man muss den Aether schnell verdunsten, bis beim Umschwenken die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Nach dem Abkühlen wägt man und erwärmt nochmals 10 Minuten lang in heissem Wasser, wägt wiederum u. s. w., bis der Unterschied zweier Wägungen höchstens 0,3 g beträgt, dann nimmt man die vorletzte Wägung als richtig an.

Ueber die chemischen Vorgänge bei der Vereinigung von saurem schwefligsauren Natrium mit Zimtaldehyd berichten Sch. & Co. weiter:*) Anfänglich entsteht Zimtaldehydschwefligsaures Natrium $C_6H_5.CH = CH.COH.{}^{H}_{Na}SO_3$, dieses verwandelt sich unter Einwirkung der überschüssigen heissen Natriumbisulfitlösung vollständig in *Hydrozimtaldehydsulfosaures Natrium* $C_6H_5CH_2.CH.(SO_3Na).COH$ und in dessen Doppelsalz mit Natriumbisulfit: $C_6H_5.CH_2.CH(SO_3Na).COH.HNaSO_3$. Die beiden letzten Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr beständig.

Um Aufklärung darüber zu erhalten, ob und in welchem Umfange eine Verharzung des *Cassia-Oeles* unter dem Einflusse der Luft eintreten könne, sind von Schimmel & Co.**) Untersuchungen angestellt, welche ergeben haben, dass vorzugsweise *Zimtaldehyd in Zimtsäure* verwandelt wird, daneben eine geringe Zunahme harzartiger Materie stattfindet. Die Zimtsäure wurde durch Ausschütteln des Oeles mit heisser Sodalösung bestimmt und als solche an den Schmelzpunkt 131° (Schmelzp. d. reinen Zimtsäure 133°) und an dem Benzaldehyd-Bildung bei Oxydation mit übermangansaurem Kali erkannt. Bei Erhitzung des Oeles mit saurem schwefligsauren Natrium zum Zwecke der Aldehyd-Bestimmung wird die Zimtsäure mit gelöst und zwar nach Valet unter Umwandlung zu *phenylsulfopropionsaurem* Natrium. Zur Ermittelung des wahren Zimtaldehyd-Gehaltes ist daher das analytische Resultat um die Zimtsäure-Menge zu vermindern.

Ueber eine *vereinfachte Bestimmung* des *Zimtaldehyd-Gehaltes* im Cassia-Oel, wobei keine einzige Wägung nöthig ist, berichten Schimmel & Co.***) Folgendes: 10 cc des Oeles werden in ein besonderes Kölbchen gebracht von ungefähr 100 cc

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 13.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 10.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 12.

Inhalt mit etwa 13 cm langem Halse von 8 mm innerer Weite, der von Zehntel zu Zehntel bis zu 6 cc eingetheilt ist. Das Abpipettiren des Oeles erfolgt in der Weise, dass man 1—2 Minuten abtropfen lässt und den letzten Tropfen ausbläst. Man füllt nun die Flasche 3/4 voll mit 30%ig. Natriumbisulfitlösung, die klar sein muss, schüttelt vorsichtig kräftig um und erwärmt mehrere Stunden im Dampfbad, bis vollständige Lösung des Zimtaldehyd-Natriumsulfits erfolgt ist. Es ist nun ferner so zu operiren, dass die ölige Masse der Nichtaldehyde vollkommen vereinigt wird und als scharf getrennte Schicht oben auf schwimmt, worauf man mit Natriumbisulfitlösung auffüllt, bis das Volum der obenschwimmenden *Nichtaldehyde* zu bestimmen ist, woraus man indirect den Aldehyd-Gehalt des Oeles berechnet. Das Volumgewicht der Nichtaldehyde kommt ihrem absol. Gewicht ziemlich gleich. Es sind stets 2 Bestimmungen zu machen, von denen man das Mittel nimmt. Will das Gerinsel des Zimtaldehydnatriumsulfits sich selbst nach 24stündigem Erwärmen nicht lösen, so liegt eine starke Verfälschung des Oeles mit harzartiger Materie vor und in diesem Falle ist volumetrische Bestimmung des Aldehyd-Gehaltes unmöglich.

Ueber die *Entstehung eines asphaltartigen Körpers aus Cassiaöl* von Ed. Hirschsohn*). Der Verfasser bespricht Versuche, aus denen hervorgeht, dass beim Ueberhitzen des Cassiaöles eine Zersetzung des Oeles stattfindet, wobei sich mehr als 50 % eines dem Asphalt sehr ähnlichen, wenn nicht identischen Körpers bilden und sich ausserdem Wasser, Essigsäure, Carbolsäure und ein dem Xylol ähnlicher Kohlenwasserstoff abspalten. Nach der Ansicht des Verfassers könnte diese Beobachtung vielleicht zur Erklärung für die Bildung des Asphaltes in der Natur dienen, der möglicherweise auch durch Umlagerung von Harzen oder ätherischen Oelen entstanden ist.

Ballard**) hat auf Ceylon *Zimtöl aus der Rinde* dargestellt, welches ein spec. Gew. von 1,019 hat und daher von den Handelsölen abweicht, welche ein spec. Gew. von 1,026—1,035 besitzen. Das *Handels-Zimtöl* stellt ein *Gemisch von Zimtölen* aus verschiedenen Theilen des Zimtbaumes vor. Das beste Oel liefert die Rinde (spec. Gew. 1,019—1,021), ein minderes Product erhält man aus den Abfällen und der Wurzelrinde (spec. Gew. 1,025—1,045). Das schlechteste Oel von scharfem brennende Nachgeschmack erhält man aus den Blättern (spec. Gew. 1,04—1,045). Die Händler mischen die verschiedenen Oele zusammen.

L. v. Hulst***) bemerkt über *Zimtöl*, welches nach der 3. Aufl. der Niederländ. Pharmakopöe ein spec. Gew. 1,02—1,04 haben und sich in starkem Alkohol in allen Verhältnissen auflösen soll, dass das Oel eine höhere Dichte, nämlich 1,05—1,07,

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 692

**) Amer. Pharmaceutische Rundschau 1890, 82.

***) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 31.

nach der Belgischen Pharmakopöe sogar 1,09 besitzt, und postulirt, dass 90 % des Oeles flüchtig sein müssen, der Rückstand höchstens 10 % (Harz) betragen dürfe. Die Probe der Deutschen Pharmakopöe hat nach H. nur dann Werth, wenn man bei sehr niedriger Temperatur arbeitet. (4 Tropfen Oel geben mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure einen Niederschlag von Nädelchen und krystall. Blättchen ohne merkliche Temperaturerhöhung.) 30 % Colophonium erhöhten nach Gilbert das spec. Gew. 1,06 nur auf 1,065; bei 15 ° gaben reines und verfälschtes Oel bei der deutschen Probe starke Wärmeentwicklung und keine Krystalle, bei 6° keine Temperaturerhöhung, aber starke Krystallbildung. Nach Gilbert ist die Ermittelung des Harz- und Säuregehalts vor Allem wichtig. Zur Säurebestimmung löst man 2 g Oel in 30 cc Alkohol und titrirt mit alkoholischer Kalilösung und Phenolphtaleïn als Indicator. Unter Gesammtsäuren führt man die Zahl mg Aetzkali für ein g Oel auf. Reines Oel, das beim Verdampfen weniger als 10 % Rückstand hinterlässt, gab 13 als Gesammtsäurezahl, verfälschtes Oel mit 25 % Rückstand die Zahl 47; mit 20 % Colophonium (Säurezahl 150) versetztes Oel lieferte die Zahl 40.

Zimtblätter-Oel, schweres wird von Schimmel & Co.*) aus den ungegohrenen Blättern destillirt. Dies Oel stimmt mit dem dünnflüssigen *Zimmtwurzel-Oel* von Ceylon überein. Sein specifisches Gewicht ist 1,06. Es besteht in der Hauptsache aus Eugenol.

Ueber *Zimmtblätteröl* von E. M. Holmes**).

Oleum Citri. Nach Mittheilungen von Schimmel & Co.***) ist das sog. *extrastarke oder concentrirte Citronen-Oel* ein Artikel, der mehr dem Terpenthinöl als dem Citronenöl ähnelt, da das Citronenöl Hitze absolut nicht vertragen kann. Daher verliert auch Citronenöl bei der Rectification, und ist von Sch. & Co. zur Herstellung des rectificirten Oeles ein Destillationsapparat mit luftverdünntem Raum in Anwendung gebracht, worin die Destillation sehr schnell bei niedrigerer Temperatur als sonst ermöglicht wird.

Schimmel & Co.†) berichten über *Citral*, die von ihnen isolirten Bestandtheile des *Citronenöles*, welche als Träger des Citronen-Aromas anzusehen sind, Folgendes: Das *Citral* siedet im luftverdünnten Raum bei einem Druck von 16 mm bei 116 ° und bei gewöhnlichem Luftdruck — wenn es rein ist — ganz unzersetzt bei 228—229 °. Das specifische Gewicht ist 0,899 bei 15 °. Das *Citral* geht als Aldehyd mit saurem schwefligsauren Natrium feste Verbindungen ein und ihm kommt wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ zu. Der Gehalt des normalen Citronen-Oeles an Citral beträgt durchschnittlich etwa 7½ %. Citral hat die angenehme Eigenschaft, hinsichtlich der Löslichkeit den weitgehendsten Anforderungen zu entsprechen, doch hat es nicht ganz die Frische

*) Ber. von Schimmel & Co. 1890, April, 48.
**) The Pharm. Journ. and Transactions 1890, 1029, 749.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 18.
†) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 51.

des Aromas, welches gutes Citronenöl charakterisirt. Es wird deshalb eine Mischung von 1 Kilo Citronenöl mit 75 g Citral zur Anwendung empfohlen, welches Gemisch an Aroma und Ausgiebigkeit 2 Kilo Citronenöl gleichkommt.

Citronell-Oel muss nach Bericht von Schimmel & Co. *) bei 15 ° C. ein spec. Gew. nicht unter 0,895 haben und 1 Theil des Oeles soll mit 10 Theilen Spiritus von 80 Volumprocenten nach kräftigem Schütteln eine klare Lösung geben.

Nach F. D. Dodge **) sind die commerciellen Handelssorten des *Citronellaöles* zumeist mit Kerosenen verfälscht. Das reine Oel ist eine klare, grünlich-gelbe Flüssigkeit mit einem scharfen, brennenden Geschmack und einem strengen aromatischen Geruch. Sein spec. Gewicht bei 16 ° beträgt 0,877, bei 26,5 ° 0,8750. Es destillirt zwischen 200 bis 240 ° und hinterlässt 10 % eines dicken öligen Rückstandes von stechendem Geruch. Mit Acetyl- und Benzoylchlorid liefert es charakteristische Reactionen, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Verfasser destillirte 2 Liter des Oeles im Dampfbade, davon gingen zunächst 1100 cc, dann 400 cc über, der Rückstand von 500 cc war nicht leicht flüchtig. Die ersten 1100 cc wurden mit einer Lösung von Natriumbisulfit behandelt und hierauf die Mischung vermittelst Eis und Wasser abgekühlt, wobei die Flüssigkeit zu einer weissen Masse erstarrte. Die so entstandene Natriumbisulfitverbindung wurde zwischen Flanell gepresst, mit Aether ausgewaschen, mit trockenem Natriumcarbonat gemischt und vermittelst gespannter Dämpfe der Destillation unterworfen. Es wurden 700 cc eines Aldehyds von der Formel $C_{10}H_{18}O$ erhalten. Verfasser nennt denselben Citronellaaldehyd und betrachtet ihn als β-methyl-δ-isobutylallylacetaldehyd. Er vereinigt sich mit 2 Atomen Brom und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure Citronellylalkohol $C_{10}H_{20}O$, der zwischen 225 bis 230 ° siedet. Derselbe entfärbt Bromwasser und hat einen angenehmen Rosengeruch und bildet mit Phenylhydracin, Anilin, Paratoluidin und Essigsäure Verbindungen, welche aber bis jetzt noch nicht isolirt worden sind. Der Citronellylalkohol ist rechtsdrehend und liefert bei der Oxydation Fettsäuren; mit $KMnO_4$ entsteht eine saure, streng nach gewöhnlicher Baldriansäure riechende Säure. Bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid erhält man als Bodensatz einige grosse, farblose Tafeln, die bei 140 ° schmelzen, und zwei Oele; das eine siedet bei 175 ° und ist ein unreines Terpen, das andere bei 300° und hat einen angenehmen, an die höher siedenden Bestandtheile des Citronenöles erinnernden Geruch. — Von der ursprünglichen Natriumbisulfitverbindung wurden 350 cc abfiltrirt. Dieselben ergaben 75 cc eines leichten, bei 177 ° kochenden, angenehm citronenartig riechenden Oeles, das auf Grund der Analyse und Dampfdichtebestimmung als ein Terpen angesprochen werden

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 14.

**) The Pharm. Journ. and Transact. 1890, 1034, 855.

musste; ferner 100 cc eines dicklichen, nach Rosenöl riechenden, bei 222—224° siedenden Oeles, das bei 26,5° ein spec. Gewicht von 0,8741 zeigte und Citronellylalkohol zu sein scheint, sowie 100 cc einer dunkelbraunen, klebrigen, eigenthümlich riechenden Masse. Die rückständigen, im Dampfbade nicht flüchtig gewordenen 500 cc des Oeles wurden ebenfalls mit Natriumbisulfit behandelt. Das Verfahren ergab ca. 10 cc Citronellaaldehyd und einen Rückstand von 475 cc, welcher aus höher siedenden, leicht oxydirenden, schwer zu behandelnden Producten bestand. Darnach enthält das Citronellaöl Citronellaaldehyd und Alkohol sowie Terpene und über 240° siedende Oele, deren Studium noch fortgesetzt werden muss.

Ueber das ätherische Oel von Daucus Carota berichtet Max Landsberg*). Das Oel der Früchte ist gelb, von angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch, scharfem Geschmack und saurer Reaction. Das spec. Gew. beträgt bei 20° C. = 0,8829, die Ablenkung beträgt im Wild'schen Polaristrobometer für 100 mm Säulenlänge = —37°. Es erstarrt noch nicht bei —15°, enthält weder S noch N, auch keine Ameisensäure, Aldehyde und Phenole, dagegen liess sich durch die Kakodylreaction Essigsäure nachweisen. Der Hauptsache nach besteht das Oel aus einem bei 159—161° C. siedenden Terpen, das sich der von Wallach aufgestellten Gruppe des Pinens einreiht, und aus einem sauerstoffhaltigen Körper der Formel $C_{10}H_{18}O$, der in naher Beziehung zum Cineol steht und sich als Terpinmonohydrat auffassen lässt, für den jedoch vorläufig eine Strukturformel nicht aufgestellt werden kann.

Schimmel & Co.**) fanden *Eucalyptol (Cineol)* im *Zittwerwurzel-Oel* von *Curcuma Zedoaria*, im *Californ. Lorbeer-Oel* von *Oreodaphne californica* und im *Weissen Zimt-Oel* von *Canella alba*.

Eucalyptusöl. Von J. Timbury***) sind in Gladstone umfassende Einrichtungen zur Destillation des Oeles von *Eucalyptus citriodora* getroffen, welche Gattung in ausgedehntestem Maasse im Port-Curtis-District wächst. Ein Eucalyptus-Oel mit Pfefferminz-Geruch, das auch von Timbury dargestellt werden soll, dürfte höchst wahrscheinlich Oel von *Eucalyptus Haemastoma* sein, welches neben *Terpen* und *Cymol* einen sauerstoffhaltigen Bestandtheil mit pfefferminzartigem Geruch, vielleicht *Menthon* enthält. Dieser Oelsorte meinen Schimmel & Co. praktischen Werth nicht beimessen zu können.

Eucalyptusöl. Squire†) untersuchte einige Muster Eucalyptusöl, welche von E. amygdalina gewonnen sein sollten. Die Proben erstreckten sich auf spec. Gewicht, Drehung des polarisirten Lichtes und den Phellandrennachweis. Durch den Gehalt

*) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 85.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 53.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 20.
†) The Chem. and Drugg. 1890, 380.

an letzterem unterscheidet sich das von E. amygdalina gewonnene Oel von dem des E. Globulus, es gesteht die Oellösung in der doppelten Menge Eisessig nach Hinzufügung einer gesättigten Natriumnitritlösung zu einer halbfesten Masse von Phellandrennitrit, welche später braun wird. Die Muster ergaben:

	Spec. Gewicht	Drehung	Phellandren
1.	0,912	+ 12°	kein
2.	0,909	+ 12°	„
3.	0,874	— 38°	kräftige Reaction
4.	0,889	— 24°	„ „
5.	0,897	— 30°	„ „
6.	0,893	— 37°	„ „
7.	0,877	— 120°	sehr starke „
8.	0,874	— 111°	„ „ „
9.	0,909	— 5°	kein

Muster von E. Globulus-Oel ergaben:

Kalifornisches	0,909	+ 17°	kein
Schimmel . . .	0,915	+ 7°	„
Merck	0,904	+ 11°	„
Gehe	0,921	+ 4°	„

Nach Squire stammen Muster 1 und 2 nicht von E. amygdalina, sondern von E. Globulus ab. 9 ist ein Gemisch beider, die übrigen sind echt. Auffallend ist die ausnehmend grosse Drehung bei 7 und 8, von denen das letztere Muster ein Rectificationsproduct des ersteren zu sein schien.

Schimmel & Co.*) bestätigen die von Squire gemachte Beobachtung, dass als *Eucalyptusamygdalina-Oel* jetzt mehrfach ein Oel in den Handel kommt, welches kein *Phellandren* enthielt und das polaris. Licht nach rechts ablenkt, statt nach links. S. & Co. sind der Ansicht, dass man in Australien die Blätter der einzelnen Eucalyptusarten jetzt bei der Destillation nicht mehr sorgfältig auseinander hält und dass hierdurch die Bezeichnung des Oeles seinem Ursprung nicht immer ganz entspricht. Drei neue Destillate mit schönem melissenartigen Geruch sind die von *Eucalyptus dealbata, E. maculata* und *E. maculata var. citriodora*. Das letzte Destillat zeigt das specifische Gewicht 0,873 bei 15°. Bei der Destillation gingen etwa ³/₄ des Oeles zwischen 205° und 210° über, während geringe Mengen unterhalb und oberhalb dieser Temperaturen siedeten. Die Fraction 205—210° besteht aus fast ganz reinem *Citronellon*. Beim Durchschütteln des Oeles mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron gesteht das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer ziemlich festen Masse, welche nach dem Auswaschen mit Aether durch Zersetzen mit Sodalösung reines *Citronellon* abscheidet. Die unterhalb 200° siedenden Antheile, deren Menge etwa 4 % beträgt, zeigten keine für *Eucalyptol* charakteristische Reactionen und es scheint dieser Körper in dem Oele von *Eucalyptus maculata var. citriodora* zu fehlen.

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 20.

Fenchelöl. Nach Untersuchungen von Schimmel & Co.*) bestehen die bei niedrigen Temperaturgraden siedenden Antheile des *Oleum Foeniculi* aus *Säuren, Aldehyden und Rechts-Pinen.* Die bei 180° siedende Fraction besteht aus *Dipenten,* ausserdem wurde ein intensiv bitter kampherartig schmeckender Körper mit Siedepunkt 190—192° aufgefunden, welcher im Verein mit *Pinen und Dipenten* den, dem Fenchen eigenthümlichen Geruch hervorbringt.

Nach O. Wallach und F. Hartmann**) ist die zwischen 190 und 193° siedende Fraction des Fenchelöles eine dem Kampher isomere Verbindung, das Fenchol $C_{10}H_{16}O$. Dasselbe hat bei 23° das spec. Gewicht 0,934 und wird selbst bei starker Abkühlung nicht fest. Mit Brom bildet das Fenchol ein Additionsproduct in Gestalt eines hochrothen Krystallpulvers, wenn man Brom zu einer gut gekühlten Lösung von Fenchol in Ligroin träufelt. — Lässt man das Fenchol unter den bekannten, für die Oximbildung erforderlichen Bedingungen mit Hydroxylamin in Berührung, so krystallisirt nach mehrtägigem Stehen das Fencholoxim, $C_{10}H_{16}NOH$, in feinen Nadeln aus. — Leitet man in eine ätherische Lösung von Fencholoxim trockenes Salzsäuregas, so scheidet sich Fencholoximchlorhydrat, $C_{10}H_{16}NOH.HCl$ als voluminöser Niederschlag aus.

Galbanum-Oel ist hellgelb von Farbe und von ausgeprägtem Galbanum-Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 0,914 bei 15°. Es siedet zwischen 165—300°, wie es scheint ohne sich zu zersetzen***).

Nach Schimmel & Co.†) besitzt *Galgant-Oel* ein specifisches Gewicht von 0,921 bei 15°, siedet zwischen 270—275°, enthält beträchtliche Mengen *Cineol,* welches den kampherartigen Geruch des Galgant-Oeles bedingt.

Ueber indisches Geraniumöl berichtet F. W. Semmler††). Das als indisches Geraniumöl in den Handel kommende Product stammt von Andropogon Schoenanthus Semmler untersuchte zwei verschiedene, von Schimmel & Co. stammende Rohöle. Dieselben waren olivengrün, zeigten einen höchst angenehmen Birnengeruch, nur in äusserster Verdünnung an den Geruch von Rosen erinnernd, hatten bei 16° das spec. Gewicht 0,8868 und 0,8871 und waren chemisch durchaus gleich zusammengesetzt.

Bei der fractionirten Destillation wurde als Hauptfraction — 92% — ein Alkohol der Reihe $C_nH_{2n-2}O$, das Geraniol der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ gefunden.

Derselbe lieferte bei Oxydation mit Kaliumpermanganat fast quantitativ ein Molekül Isovaleriansäure. Bei vorsichtiger Oxydation entstand der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, durch dessen

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 20.
**) Annal. d. Chem. 1890, 259, 324.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 21.
†) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 21.
††) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1098 u. 3556.

Oxydation mit frischgefälltem Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung die *Geraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten wurde.

Kesoöl. J. Bertram und E. Gildemeister*) haben das ätherische Oel der *japanischen Kesso-* oder *Kanoskoso-Pflanze (Valeriana officinalis varietas angustifolia)*, in welcher das Oel zu etwa 8 % enthalten ist, untersucht. Das Kesoöl hat ein spec. Gewicht 0,996 und enthält folgende Bestandtheile: Aldehyde und niedere Fettsäuren; Linkspinen; Dipenten; Linksborneol; Essigsäurebornyläther; Isovaleriansäurebornyläther; einen sesquiterpenartigen Körper; Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2CH_3CO$; ein blaues Oel von noch unbekannter Zusammensetzung.

Kuro-moji-Oel stammt nach Angabe von Schimmel & Co**) von *Lindera sericea* (Laurineen), welche nach der schwärzlichen Farbe der Rinde „*Kuro-moji*“ genannt wird, während andere mit Bezug auf die weissgraue Rinde „*Shiro-moji*“ heissen. Erstere ist weit verbreitet, zum Theil auch auf Yezo. Bei allen lagert um das weisse Mark ein grauweisses, seidenglänzendes, angenehm riechendes Holz, das auf dem Querschnitt feine Markstrahlen, deutliche Jahresringe und sehr feine Poren zeigt. Dieses Holz ist der Träger des ätherischen Oeles.

Ein Muster *Oleum Lavandulae*, von Sawer***) aus selbst gezogenem Lavendel sorgfältig destillirt, ist Holmes als ein Standart für die Eigenschaften von Lavendelöl vorgelegt. Sawer giebt einige Details über die Cultivirung und Destillirung des Oels und verspricht Details über die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben durch Cripps.

Schimmel & Co.†) ermittelten am eigenen Destillat aus französischen Lavendelblüthen ein specifisches Gewicht von 0,891 für *Oleum Lavandulae*, während 7 Proben feinster französischer Destillate von unbezweifelter Reinheit folgende specifische Gewichte zeigten: No. 1: 0,891; No. 2: 0,892; No. 3: 0,894; No. 4: 0,895; No. 5: 0,895; No. 6: 0,897; No. 7: 0,897.

Nach Bericht von Schimmel & Co.††) schwanken die specifischen Gewichte des *Lavendel-Oeles* innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Die Oele mit hohem specifischen Gewicht sind in 70%igem Alkohol nicht vollkommen löslich, nach fractionirter Destillation mit Wasserdämpfen zeigten sich jedoch die ersten Fractionen sehr leicht löslich in 70%igem Alkohol, was einen Gehalt an Terpenthinöl ausschliesst, welches gleich im Anfang mit übergehen würde, und die letzte unlösliche Fraction zeigte nichts Fremdartiges, sondern angenehmen Lavendel-Geruch. Es liegt somit nicht der geringste Grund vor, hier eine Verfälschung anzunehmen, sondern der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen

*) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 483.
**) Rein, Japan, nach Reisen und Studien, II. 292; durch Bericht von Schimmel & Co., 1890, April, 26.
***) d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 117.
†) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 27.
††) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 28.

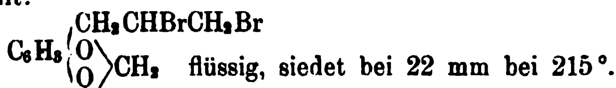
dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei den unlöslichen Oelen die Destillation weiter getrieben wurde als bei den löslichen, dass also hierdurch in die ersteren höher siedende und schwerer lösliche Bestandtheile hineingelangten. Es ist die Löslichkeit des Lavendelöles in 70%igem Alkohol hiernach kein Kriterium für die Reinheit des Oeles, denn ferner zeigten Versuche, dass lösliche Lavendelöl-Proben auch mit 20 % Terpenthinöl versetzt ihre Löslichkeit nicht einbüssten. Da durch Rectification das Lavendel-Oel eher verliert als gewinnt, ist es nicht angerathen, die Löslichkeit des Oeles in 70%igem Alkohol zu verlangen.

E. F. R. Woy*) berichtet *über das ätherische Oel der Massoyrinde.* Als Mutterpflanze der Rinde wird eine auf Java und Neu-Guinea wachsende Lauracee: *Cinnamomum Tiamis Nees van Esenbeck* (Cinnamom. Burmann Blume) genannt. Beccari nennt als Stammpflanze *Massoya aromatica,* welche Angabe von Schimmel & Co.**) bezweifelt wird. Jedenfalls sind zu verschiedenen Zeiten andere Rinden unter der Bezeichnung Cortex Massoy in den Handel gebracht, denn das ätherische Oel von Cort. Massoy, welches Bonastre untersucht hat, ist wesentlich verschieden von dem, worüber der Verfasser berichtet. Das Rohöl ist leicht flüssig, klar, gelb mit nelkenartigem Geruch und scharf brennendem Geschmack. Die weingeistige Lösung zeigt eine, durch Essigsäure bedingte, schwach saure Reaction. Das spec. Gew. beträgt bei 10 ° C. = 1,0514; bei 13 ° C. = 1,0504; es dreht für 100 mm Säulenlänge 2 ° 45 ' rechts. Das Rohöl ist schwefel- und stickstofffrei. Als Hauptbestandtheile fand der Verfasser bei fractionirter, unter Minderdruck ausgeführter Destillation: Spuren von Essigsäure, die zu Anfang der Destillation übergehen, ein Terpen, ($C_{10}H_{16}$), das Verfasser Massoyen nennt und welches mit den von Wallach beschriebenen Terpenen nicht übereinstimmt (sein Siedepunkt liegt bei 172 ° C., es dreht für 100 mm Säulenlänge 40 ° 20 ' rechts); ferner Safrol, Eugenol und geringe Mengen kreosotartiger Körper. Das Massoyen wurde rein erhalten durch Fractioniren bei gewöhnlichem Druck von demjenigen Theile des Rohöls, der bis 80 ° unter 10 mm Druck überging; aus dieser Fraction wurde in einem Linnemann'schen Dephlegmotor der bei 172 ° übergehende Theil herausdestillirt. Das reine Massoyen ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und einem spec. Gewicht von 0,8619 bei 13 ° C. und 0,8581 bei 18 ° C. Von Derivaten des Massoyens stellte Verfasser unter Abänderung des von Wallach***) angegebenen Verfahrens das Tetrabrommassoyen her durch Lösen des Terpens in etwa der achtfachen Menge Aether und durch tropfenweisen Zusatz von Brom unter guter Kühlung bis zur schwachen Gelbfärbung. Den Aether lässt man sofort unter 10 bis 15 mm Druck abdunsten und wäscht das feste Bromid

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 22.
**) Handelsbericht 1889, April.
***) Annalen 227, S. 280.

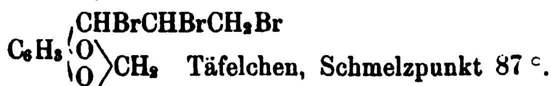
mit kaltem Alkohol und krystallisirt schliesslich aus heissem Alkohol um. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$ schmilzt bei 93° C., ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht schwer löslich, am leichtesten in Chloroform und dreht in ätherischer Lösung nach rechts. Die Chlorverbindung des Massoyens $C_{10}H_{16}Cl_4$ stellt eine zähflüssige, gelbliche, klare Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,2944 bei 18° C. dar, die auch in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz keine Neigung zur Krystallisation zeigt; neben dem Tetrachlormassoyen bildeten sich aber auch Chlorwasserstoffadditionsproducte. Beim Erhitzen des Massoyens im Rohr auf 260 bis 280° bleibt es scheinbar unverändert, denn es siedet nach dem Erhitzen bei 172—182°, doch liefert das so behandelte Terpen 2 Tetrabromide vom Schmelzpunkt 93° und 124° und zwar bildet sich auf 7 Theile des leichter schmelzbaren Bromids 1 Theil des schwerer schmelzbaren. Beim Erhitzen des Massoyens mit Jod trat nach kurzer Zeit Cymolgeruch auf. Das Safrol erhielt Verfasser aus der Fraction des Rohöles, die unter 10 mm Druck bei 90 bis etwa 122° überging; nachdem aus dieser durch Behandeln mit Aetzbaryt das mit übergegangene Eugenol abgetrennt war, wurde das Safrol rein erhalten durch Behandeln der eugenolfreien Flüssigkeit mit Natrium bei 11 mm Druck.

Von Derivaten des Safrols hat Verfasser folgende Bromide neu dargestellt:

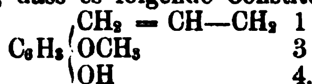




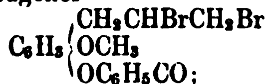




Das Eugenol, das mit etwa 80% den Hauptbestandtheil des Massoyrindenöles ausmacht, geht unter 10 mm Druck bei 122 bis 124° über; sein Siedepunkt liegt bei 247° C., das spec. Gew. ist 1,0719 bei 15° und das charakteristische Verhalten gegen Reagentien beweist, dass es folgende Constitution besitzt:



Von Derivaten dieses Eugenols hat der Verfasser neu dargestellt das Dibrombenzoyleugenol



ferner ein Tribromid des Eugenolaethyläthers Schmelzp. 92°.

Von anderen im Massoyrindenöl vorkommenden Körpern erhielt der Verfasser geringe Mengen (aus 3 kg Oel etwa 10 g) kreosotartiger Körper, die ihrer geringen Menge wegen eine Trennung nicht erlaubten.

Nach O. Wallach*) ist das angebliche *Massoyen* kein neues Terpen, sondern ein Gemenge, welches ganz unzweifelhaft Pinen enthält neben Limonen. Dadurch ist nach Wallach freilich nicht ausgeschlossen, dass im Massoyrindenöl nicht dennoch ein neues Terpen enthalten sein kann. Zur Entscheidung dieser Frage wäre jedoch die genaue Durchforschung des Materials aus mindestens 20 kg Rohöl erforderlich.

Dagegen hält R. Woy**) seine Angabe über die *Existenz des Massoyens* aufrecht.

Das specifische Gewicht des *Moschuswurzel-Oeles* ist von Schimmel & Co.***) mit 0,954 bei 15° ermittelt.

Muscatnussöl und Muscatblüthenöl (Macisöl). Die Muscatnüsse und der dieselben umgebende Arillus, die sogenannte Muscatblüthe, liefern nach F. W. Semmler†) bis 8 bezw. bis 17 % ätherisches Oel.

Muscatnussöl von Schimmel & Co. war durchaus farblos, wasserhell und vom Geruch der Muscatnüsse. Das spec. Gewicht betrug 0,8611 bei 15°. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Molekulargrösse 138 ($C_{10}H_{16}$ = 136), womit auch die Verbrennungszahlen stimmten. In dem Muscatnussöle waren nur Terpene vorhanden, kein Cymol, kein Myristicol und keine höher siedenden Oele von hohem spec. Gewicht.

Macisöl, gelb, von 0,9309 spec. Gewicht bei 14°; bei einer Abkühlung auf —14° konnte ein fester Körper nicht ausgeschieden werden. Das Rohöl giebt mit alkoholischem Eisenchlorid eine smaragdgrüne Farbenreaction. Es hat einen bedeutenden Sauerstoffgehalt.

Der fractionirten Destillation unterworfen, gehen bis 70° 53 % des Rohöles über, es sind dieselben Terpene, wie die des Muscatnussöles, und hat sie Wallach als Pinen und Dipenten festgestellt. Ohne Farbenreaction auf Eisenchlorid.

Bis 114° gehen weitere 15 % über, das Myristicol, $C_{10}H_{16}O$. Spec. Gewicht 0,9131 bei 12°, ohne Farbenreaction auf Eisenchlorid.

Der Rest von 31 % bildet die hochsiedenden Antheile des Macisöles, ist gelb, giebt obige smaragdgrüne Färbung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und zeigt bei 14° 1,1303 spec. Gewicht. Beim Abdestilliren über metallisches Natrium wurde ein Stearopten als farbloses Oel erhalten, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Es zeigt die

*) Liebig's Annal. d. Chem. 1890, 258, 340

**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 687.

***) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 32.

†) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1803.

Farbenreactionen nicht, hat bei 25° 1,1501 spec. Gewicht, schmilzt bei 30,25°, jedoch kann es, geschmolzen, weit unter diese Temperatur abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Die Analyse und Dampfdichtebestimmung ergab die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ für dieses, Myristicin benannte Stearopten. Ausserdem ist, wie Flückiger bereits nachgewiesen hat, auch Myristinsäure im Rohöle vorhanden. Das Myristicin ist ein Benzolabkömmling; es liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub direct Benzol. Es lässt sich auch direct durch die Kälte, mindestens —17°, aus dem Macisöl abscheiden. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle können durch Abfiltriren und Abpressen gereinigt werden und sind dann völlig identisch mit dem über Natrium abdestillirten Myristicin. Neben dem Myristicin ist im Rohöl noch ein phenolartiger Körper in geringen Mengen vorhanden, welcher die smaragdgrüne Reaction mit Eisenchlorid giebt.

Das specifische Gewicht des *Opoponax-Oeles* ist nach Schimmel & Co.*) 0,901 bei 15°; es siedet zwischen 200 und 300°. In den niedrig siedenden Antheilen befindet sich der Träger des charakteristischen Geruches.

Oleum Menthae pip. Schimmel & Co.**) bemerken über *Pfefferminz-Oel,* dass mit den Preisen des Oeles auch die Qualitäten zurückgegangen sind. Ob der Grund hierfür mehr im Rückgang der Pfefferminz-Cultur oder mehr in der Unreellität zu suchen ist, muss unentschieden bleiben, solange es keine sichere chemische Prüfungsmethode zur Unterscheidung der verschiedenen Pfefferminzöl-Sorten giebt. Für erstere Möglichkeit spricht die von A. Jardou***) gemachte Beobachtung, dass *Mentha* sehr geneigt ist, Blendlinge (Hybriden) zu bilden, die das charakteristische Aroma nicht besitzen.

Die chemische Untersuchung des russischen Pfefferminz-Oeles von Hugo Andres†). Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser ein Oel aus der Fabrik von Medwedjew im Kasan'schen Gouvernement, aus frischem Kraut bereitet; es war von grünlichgelber Farbe, spec. Gewicht 0,915 bei 15° C. und α_D = —17,13. Nachdem durch vorhergehende Destillation die niedrig siedenden Antheile und durch systematisches Ausfrieren die höher siedenden (Menthol) abgeschieden waren, wurde das Oel mehrfacher systematischer Fractionirung mit Le Bel's Dephlegmator unterworfen. Schliesslich erhielt er eine ganze Reihe von Fractionen, von denen die wichtigsten der Quantität nach bei 160 bis 165°, 173 bis 175°, 203 bis 206° und bei 206—209° siedeten. In den beiden ersten Fractionen waren sauerstoffhaltige Gemenge neben Kohlenwasserstoffen enthalten, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem Terpen näherten und beim Sieden über metallischem Natrium von diesen Beimischungen befreit wurden.

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 34.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 36.
***) Chem. Centralbl. 1888, 581.
†) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 341.

Da die Fraction von 173 bis 175° den grössten Drehungswinkel aufwies, wurde die Untersuchung der Kohlenwasserstoffe mit dieser Fraction begonnen. Der Kohlenwasserstoff, der diese Fraction bildet, hat einen leichten Terpenthingeruch und siedet bei 176,15° und 758,5 mm Druck (corrigirt). Die Analyse und Dampfdichte führte zu Zahlen, die dem Terpen, $C_{10}H_{16}$, entsprechen. Das spec. Gewicht (bezogen auf H_2O von 4°) betrug bei 0° = 0,8667, bei 20° = 0,8571. Die spec. Drehung bei einer Rohrlänge von 100 mm und bei 20° betrug = α_D = —41,19. Die weitere Untersuchung einiger Derivate dieses Terpens ergab dessen Identität mit Wallach's Limonen. Die Fraction 160—165° bestand aus einer Mischung von Menthen $C_{10}H_{18}$, und Terpen. Aus den Analysen der Fractionen 203—206° und 206—209° konnte kein bestimmter Schluss gezogen werden; auf Grund von Angaben, die sich in der Litteratur bereits vorfinden, vermuthete der Verfasser Menthon $C_{10}H_{18}O$, in diesen Fractionen. Zur Trennung des Menthols von dem Menthon wurden 10 g der Fraction 203—206° und 206—209° in 25 g Alkohol aufgelöst und der Lösung 8 g salzsaures Hydroxylamin und eine etwas grössere Menge von $NaHCO_3$, als die Berechnung zum Zusetzen des Hydroxylamins verlangt, zugesetzt. Dieses Gemisch blieb bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage lang stehen; darauf wurde es durch H_2O zerlegt, wobei auf die Oberfläche eine Oelschicht trat; das Oel wurde gesammelt und mit einer 20%igen Lösung von H_2SO_4 geschüttelt. Der saure Wasserauszug wurde nach Entfernung des ungelösten Oeles mit Aether geschüttelt. Aus dem Aether wurde durch Verdunsten ein dickflüssiges Oel erhalten, das sich als Oxim des rechtsdrehenden Menthons erwies. Dieses Menthoxim wurde in verdünnter HCl gelöst und 1 Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt; es schied sich aus der salzsauren Lösung ein klares Oel ab, dessen Siedepunkt 206—209°, $D\frac{20}{20}$ = 0,8998, α_D = +8,04 war. Die Analyse ergab Zahlen, die dem Menthon entsprechen.

Auf Grund dieser Untersuchungen kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dass das russische Pfefferminzöl aus 2 Kohlenwasserstoffen: $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ und 2 Sauerstoffverbindungen: Menthol $C_{10}H_{20}O$, und Menthon $C_{10}H_{18}O$, besteht.

Ueber die spektroskopischen Eigenschaften des russischen Pfefferminzöles von Hugo Andres*). Mit dem Spektroskop von Schmidt und Haensch wurden folgende Resultate erhalten: Das russische Pfefferminzöl hat kein eigenthümliches Spektrum, zeigt aber bei der Reaction nach Flückiger dieselben Farbenerscheinungen wie das englische Oel. Bei den spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Gemisch, bestehend aus 10 cc Ol. menth. pip. russ., 5 cc Acid. acet. glacial. und 5 cc Acid. nitr. (1,20) benutzt. Im russischen Oel verändern sich die Farben der zu untersuchenden

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 359.

Flüssigkeit viel rascher, und das charakteristische kohlschwarze Band in dem dreibändrigen rothgefärbten Theile des Spektrums, der beim englischen Oel den Raum zwischen 8,5 bis 9,5 einnimmt, ist beim russischen Oel etwas breiter (8,5 bis 10); ausserdem ist im Spektrum des englischen Oeles der am stärksten gebrochene Theil, von 14,5 bis zum ultravioletten Ende, vollständig klar; beim russischen Oel ist dagegen der blaue und violette Theil verdunkelt.

Zur Prüfung des Pfefferminzöles von Ed. Hirschsohn*). Der Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten sowohl deutscher als auch Oele anderer Herkunft gegen Jod kennen zu lernen, ferner wurden zu den Versuchen alte, unverfälschte, aber theilweise verharzte Oele herangezogen, sowie auch solche, welche durch Zusatz von bestimmten Mengen Terpenthinöl verfälscht waren. Aus den besprochenen Versuchen geht hervor, dass die von der Pharm. Germ. II angegebene Prüfung des Pfefferminzöles mit Jod vollkommen unbrauchbar ist, da es kein Oel giebt, das sich mit Jod nicht erwärmt, eine Verpuffung aber nur dann eintritt, wenn die zugesetzte Menge des Terpenthinöles eine grosse (40 %) ist.

Ed. Polenske**) untersuchte eine Anzahl von *Pfefferminzölen* verschiedener Herkunft auf ihre Farbenreactionen mit concentrirten Säuren und fand, dass alle, mit derselben Säure behandelt, eine ähnliche Färbung gaben, deren Töne jedoch bei den verschiedenen Oelen nicht immer gleich stark auftraten. Die die tiefblaue Färbung hervorrufende Substanz wurde in der grössten Menge erzeugt, wenn 20 cc des Oeles mit 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf ca. 40° erwärmt und wieder erkalten gelassen, dann in der vierfachen Menge Aether gelöst und mit je 2 cc Salzsäure ausgeschüttelt wurden. Die Ursache der Farbenreaction ist durch das Vorhandensein eines flüchtigen, stickstofffreien Körpers, welcher als ein steter Begleiter des frischen Oeles aller Handelssorten angesehen werden muss, zu erklären. Die Farben zeigen ein charakteristisches spektroskopisches Verhalten. Isolirt oder in ätherischer Lösung wird der Körper durch das Licht leicht zersetzt, während er im Oele selbst diesem Agens gegenüber sehr widerstandsfähig ist.

Pimpinella-Oel. Aus der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* destillirtes Oel besitzt nach Bericht von Schimmel & Co.***) das specifische Gewicht 0,959 bei 15°. Es beginnt zu sieden bei 240°, dann steigt das Thermometer bis gegen 300°. Ueber 300° geht ein Theil des Oeles noch unter starker Zersetzung über.

Poleiöl †) wird wegen des verbreiteten Vorkommens des Poleikrautes und wegen der relativ einfachen Darstellungsweise in den verschiedensten Gegenden der Vereinigten Staaten gewonnen; die

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 708.
**) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1890, 6, 522.
***) Bericht von Schimmel & Co., 1890, April, 38.
†) Pharm. Rec. 1890, 361; durch Apoth.-Ztg. 1891, 6, 187.

grösste Menge liefert das südliche und östliche Ohio. Im Bezirke Guernsey erreichte die Production einer Saison 3000 Pfund, überschritt indessen im letzten Jahre nicht einmal 100 Pfund. Polei wird nicht cultivirt. Es wächst mit Vorliebe auf der Bearbeitung neu zugänglich gemachtem Boden, kommt aber auch auf jeder anderen Bodenart vor, obgleich sandiger Untergrund bevorzugt zu sein scheint. Wie auch bei anderen Pflanzen, liefert üppig gewachsenes Kraut die kleinste Menge Oel und noch dazu von geringerer Qualität. Die Einsammlung geschieht, wo es dicht wächst, durch Abmähen mit Sicheln, sonst durch Pflücken. Zur Destillation wird das etwas angetrocknete Kraut in einen 5×6 Fuss grossen dampfdichten Behälter gepackt, mit einem Deckel verschlossen und durch eine Oeffnung am Boden Dampf eingeleitet, der, mit ätherischem Oele beladen, oben wieder entweicht, in einer Kühlschlange verdichtet wird und in die Vorlage fliesst, aus welcher das specifisch leichtere ätherische Oel abgeschöpft wird; nach dem Filtriren ist es marktfertig. Der Oelgehalt schwankt nach der Jahreszeit und der Beschaffenheit des Krautes beim Einsammeln. Die grösste Menge und gleichzeitig bestes Oel liefert die blühende Pflanze, der Ertrag beläuft sich dann auf 10 bis 25 Pfund Oel für je eine Tonne Kraut. Frisch ist das Oel farblos, wird aber am Licht und durch die Luft gelb und etwas schleimig. Wegen des geringen spec. Gewichts kommen Verfälschungen mit Benzin und Terpenthinöl leicht vor.

Rosenöl. Schimmel & Co.*) äussern sich günstig und vielversprechend über die deutschen *Rosen-Culturen* für Gewinnung des *Rosenöles*. Producirt wurden von S. & Co. 4½ kg Rosenöl von einer Qualität, über deren Vorzüglichkeit nur eine Stimme herrscht, aus 23000 kg Rosenblüthen.

Weiter berichten Schimmel & Co.**), dass ihr auf mechanischem Wege von *Stearopten befreites Rosenöl* grossen Absatz findet. Da das Stearopten vollständig geruchlos ist, ist das stearoptenfreie Oel um rund 15 % werthvoller. Das Stearopten des Rosenöles wurde von S. & Co.***) näher untersucht und gefunden, dass bei Destillation im Vacuum kein constanter Siedepunkt zu erlangen ist und dass die niedriger siedenden Antheile bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieben, während die höher siedenden sofort erstarrten. Es geht hieraus hervor, dass, entgegen den bisherigen Ansichten, das Rosen-Oel-Stearopten keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von wahrscheinlich einer ganzen Reihe homologer Kohlenwasserstoffe ist.

Nach Markownikoff†) schmilzt das Stearopten des Rosenöles bei 36,5° und hat alle Eigenschaften eines Paraffins. Es ist vollständig geruchlos und hat in Betreff der Qualität des Oeles

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, October, 40.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 39.
***) Bericht von Schimmel & Co. 1890. October, 42.
†) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1890, 23, 3191.

gar keinen Werth. Das Elaeopten besteht fast ausschliesslich aus einem in engen Grenzen siedenden Theile. Nach den bis jetzt gewonnenen Resultaten ist es eine Mischung von zwei Körpern, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$, von denen nur das eine, der Hauptbestandtheil des Rosenöles, alkoholischer Natur ist.

Nach Mittheilung von Th. Poleck*) ist mit der Untersuchung des deutschen Rosenöles Eckart beschäftigt. Das deutsche Rosenöl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von schwach grünlicher Farbe und überaus feinem Wohlgeruche. Es wird bei 28° flüssig, hat bei 21° das spec. Gewicht 0,879 und enthält 28,9 % Stearopten, welches aus zwei festen Kohlenwasserstoffen von verschiedenen Schmelzpunkten besteht. Bei einigen 70° beginnt das Oel zu sieden und giebt 5 % eines Destillats, welches mit Aethylalkohol identisch ist. Das vom Stearopten befreite Oel siedet constant bei 216° und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Diese Verbindung ist ein primärer Alkohol, entwickelt mit Natrium Wasserstoff und giebt mit Chlor- und Jodwasserstoff die Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$, aus denen mit Kaliumhydroxyd der Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann. Die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ enthält zwei Aethylenbindungen, wie aus der Molekularrefraction sich ergab. Die Oxydation mit Chromsäure liefert den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und die Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Phosphorsäureanhydrid und Zinkchlorid spalten aus dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ Wasser ab unter Bildung von zwei Terpenen, $C_{10}H_{16}$, die sich durch ihre Siedepunkte unterscheiden. Das ganze chemische Verhalten des flüssigen Antheils des deutschen Rosenöles, womit auch das des türkischen übereinstimmt, ist völlig analog dem Verhalten des von Semmler beschriebenen indischen Geraniumöles von Andropogon Schoenanthus und dessen Hauptbestandtheile, des Geraniols. Beide Körper sind primäre Alkohole, ihre Aldehyde sind identisch, ihre Molekularrefraction ist dieselbe, wonach auch in dem Rosenöle ein Körper mit zwei Aethylenbindungen und mit kettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome vorliegt, welche sich bei Abspaltung von Wasser — bei der Terpenbildung — zum Ringe schliessen.

Rosmarinöl. Schimmel & Co.**) ermittelten folgende specifische Gewichte für *Rosmarin-Oel.*

No. 1	französisches	Destillat	0,881
„ 2	„	„	0,883
„ 3	spanisches	„	0,892
„ 4	italienisches (dalmatisches)	Destillat	0,905
„ 5	„	„	0,907
„ 6	„	„	0,902
„ 7	„	„	0,905
„ 8	„	„	0,904
„ 9	„	„	0,902
„ 10	„	„	0,901

*) Chem. Ztg. 1891, 15, 31.
**) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 39.

Der Destillation unterworfen gingen bis 170° über:

Bei den französischen Oelen	No. 1	39 %
	No. 2	46 %
Bei den italienischen bezw. dalmatischen Oelen	No. 3	4½ %
	No. 4	13 %

E. M. Holmes*) giebt interessante Details über die Cultur von Rosmarinpflanzungen in England. Die aus südfranzösischen Samen gezüchteten Pflanzen lieferten ein zu stark riechendes Oel, aus alten englischen Gärten eingelegte Ableger schlugen rasch aus, leichter Lehmboden und schattiger Standort sagte ihnen am besten zu. Einer der Hauptpflanzer Englands, Mr. Sawer, unterscheidet zwei verschiedene Formen von Rosmarin, die eine zeichnet sich vor der anderen durch ein grösseres, unterseits bereiftes Blatt aus; beide Arten sind jedoch gleich im Wohlgeruche und zum Zwecke der Destillation werden sie in gleichen Theilen gemischt. Der Rosmarin gedeiht keineswegs überall, er erfordert einen warmen, geschützten und trockenen Boden, feuchter, schattiger Standort, zumal auf überreichem Boden, erzeugt zu schnelles Wachsthum in Gestalt langer krautartiger Schösslinge. Dies zu verhüten und zu gleicher Zeit die Pflanzen abzuhärten, macht man Reihenpflanzungen auf trockenem, kalkhaltigem, etwas schiefem Boden. Im September schneidet man die jungen Pflanzen vermittelst einer Scheere gegen den holzigen Theil hin ab, die alten Blätter bleiben noch eine geraume Zeit haften, sie schrumpfen nicht wie die des Lavendels zusammen. Der hauptsächlichste Dung für die Pflanze ist Kohlenasche, zu gleicher Zeit muss die Anlage so eingerichtet sein, dass die Pflanzen auf einer beträchtlichen Erhöhung ihren Standort haben, der völlig der Seeluft ausgesetzt ist, denn diese soll nach Sawer dem Wachsthum des Rosmarins sehr förderlich sein, auch liegt es im Namen der Pflanze selbst, „Ros marinus“, dass ihre Heimath in der Nähe des Meeres zu suchen ist. Zum Zwecke der Destillation sammelt man die jungen nicht holzigen Schösslinge gegen Ende August oder Anfang September, packt sie in einen kupfernen Kessel, der wie sein Deckel perforirt ist und hebt das Ganze in eine Destillirblase, die bis zum Deckel des Kupferkessels mit kaltem Wasser gefüllt wird. Hierauf wird der Helm der Blase aufgesetzt, luftdicht verklebt und bis zum nächsten Morgen stehen gelassen. Dann zündet man Feuer darunter an und sobald das Wasser zum Kochen kommt, destillirt auch bereits das Oel über. Das was innerhalb der ersten 25 bis 30 Minuten übergeht, ist das feinste, was nachher kommt, ist wenig in Quantität, gering in Qualität und kann das erste verschlechtern, wenn man es mit diesem mischt. Fügt man zu dem Destillationsmaterial holzige Pflanzentheile, so nimmt das Oel einen terpenthinähnlichen Geruch an, die Ernte der Rosmarinblätter hat daher mit einer gewissen Sorgfalt zu geschehen.

---

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. XX, No. 3.

R. A. Cripps*) fand Rosmarinöl mit Petroleum und Alkohol verfälscht. Da das Rosmarinöl flüchtiger als Petroleum ist, so kann man letzteres schon entdecken und annähernd schätzen, indem man das verdächtige Oel so lange in einer offenen Schale der Wärme eines heissen Wasserbades aussetzt, bis es keine nach Rosmarinöl riechenden Dämpfe mehr entwickelt; der Rückstand besteht dann aus Petroleum und einer geringen harzigen Masse, welche das Oel immer zurücklässt. Das etwa mit Alkohol verfälschte Oel prüft man durch Schütteln mit einer Spur Magentarot. Während thatsächlich reines Oel durch jenes nicht gefärbt wird, färbt sich das mit Alkohol verfälschte desto mehr und um so intensiver, je grösser die Menge des beigefügten Alkohols ist. Auch das Löslichkeitsverhältniss des Rosmarinöles zu Spiritus dilutus von 0,838 spec. Gewicht ist ein Maassstab für die Reinheit des ersteren. Reines Oel löst sich in Spiritus dilutus im Verhältniss 1 : 5, mit Petroleum verfälschtes in dem von 1 : 20 bis 1 : 30, mit Alkohol verfälschtes in dem von weniger wie 1 : 5.

Das *Phenol des Sassafrasöles* fand C. Pomeranz**) identisch mit dem Eugenol.

Ueber Safrol von G. Ciamician und P. Silber***) Das durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler bezw. durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd im Rohr aus dem Safrol entstehende *Isafrol* $C_{10}H_{10}O_2$, ist eine farblose, bei 246 bis 248° siedende Flüssigkeit, welche bei —18° noch nicht erstarrt, mit Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol in allen Verhältnissen mischbar, dagegen weder in Wasser noch in Alkalien löslich ist. Bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure erhielten die Verfasser reichlich Piperonal neben Acetaldehyd. Mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung liefert das Isafrol neben einer Ketonsäure die Piperonylsäure. Das eingeengte alkalische Filtrat scheidet beim Ansäuern die Piperonylsäure aus, welche durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Die in der Mutterlauge enthaltene Ketonsäure, die Piperonylketonsäure, $C_9H_6O_5$, wird ausgeäthert und durch Umkrystallisiren aus Benzol und zuletzt aus Wasser gereinigt. Sie bildet hellgelbe, bei 148 bis 149° schmelzende Nadeln. Während das Safrol von Natrium und Alkohol kaum verändert wird, liefert das Isafrol bei der Reduction neben Dihydrosafrol, $C_{10}H_{12}O_2$, ein Propylphenol $C_9H_{12}O$; letzteres entsteht nach der Gleichung: $C_{10}H_{10}O_2 + 3H_2 = C_9H_{12}O + CH_3OH$. Das Dihydrosafrol, welches durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff entsteht, ist eine fast farblose, mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mischbare Flüssigkeit von safrolähnlichem Geruche.

Senföl. Schimmel & Co.†) ermittelten das in der Fach-

*) Pharm. Journ. and Transact. 1889, 415.
**) Monath. f. Chem. 1890, 11, 101.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1159.
†) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 41.

literatur oft zu niedrig angegebene specifische Gewicht von natürlichem Senf-Oel mit 1,025, 1,029, 1,028, 1,02, 1,019 und 1,018 bei 15° C. Künstliches Senföl hat das spec. Gew. von 1,02.

Der *Zersetzung des Senföls* bei der Destillation desselben in kupfernen Destillirblasen, deren Inneres sich dadurch mit Schwefelkupfer überzieht, beugt B. Hirsch*) in der Weise vor, dass er vor der Destillation Schwefelammon in der Destillirblase verdunsten lässt, so dass sich die Wände schon vorher mit Schwefelkupfer überziehen.

Beiträge zur Chemie des ätherischen Senföles von Paul Birkenwald.**) I. Ueber die Bildung des Schwefelkohlenstoffs im Senföl. Auf Veranlassung von Prof. Dragendorff hat Verfasser den Ursprung des Schwefelkohlenstoffs im Senföl, der sehr häufig beobachtet wird, aufzuklären gesucht unter Anwendung von Sareptasenf, der bisher nicht näher untersucht ist. Das aus Sareptasenf gewonnene ätherische, 0,45 % CS_2-haltende Oel (frei von CS_2 konnte Verfasser es nicht erhalten) wurde mit concentrirter Kaliumdisulfatlösung im Rohr und auch in einer Druckflasche bei etwa 90° verschiedene Zeit im Wasserbade erhitzt; wegen des grossen Druckes, der hierbei auftrat, gelang es nicht, die gasförmigen Producte zu analysiren; in der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit liess sich Allylamin nachweisen. Unter anderen Versuchsbedingungen, bei denen Verfasser das Senföl mit Kaliumdisulfatlösung in einer Retorte, sowohl im Dampf- wie auch im Sandbade, mit und ohne Luftstrom erhitzte und bei welchen Vorkehrungen getroffen waren, alle gasförmigen Producte aufzufangen, beobachtete Verfasser als Spaltungsproducte Schwefelkohlenstoff, Allylamin und Kohlenoxyd; die Menge von CS_2 ist je nach der Temperatur und anderen Bedingungen bedeutenden Schwankungen unterworfen; das Allylamin quantitativ zu bestimmen gelang Verfasser nicht. Um zu erfahren, ob bei der Destillation von Senfsamen mit Wasserdampf die gleichen oder ähnliche Spaltungsproducte des Senföles auftreten, unterwarf der Verfasser Sareptasenf der Destillation mit gespannten Dämpfen; im Blasenrückstande liess sich Allylamin nachweisen, an flüchtigen Körpern waren übergegangen Senföl, das verunglückte und nicht untersucht werden konnte, ferner CS_2 und CO_2. Nach des Verfassers Ansicht kann der CS_2 im Senföl auf zwei Arten gebildet werden, erstens durch Einwirkung von saurem Kaliumsulfat auf das Senföl, zweitens durch die zersetzende Kraft der heissen Wasserdämpfe, vielleicht unter gleichzeitiger Mitwirkung von saurem Kaliumsulfat.

II. Untersuchung eines Ausscheidungsproductes des Senföles. Verfasser hat die Ausscheidung, die Senföl häufig macht, wenn es dem Licht und der Luft ausgesetzt ist, untersucht. Der braune Körper zeigt einen lauchartigen Geruch und unter dem Mikro-

*) Versammlung der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 630.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 737, 769, 785, 802.

skop lassen sich in der zähen Masse kleine gelbe Krystalle von Schwefel erkennen. Der Körper wurde zunächst mit Aether, dann mit Chloroform erschöpft und schliesslich der Analyse unterworfen, die folgende Werthe ergab: C = 44,28, H = 5,67, N = 13,09, S = 21,74, O = 15,22 (?) %. Die Analyse des fraglichen Körpers, dessen Zusammensetzung von der des Senföles ganz wesentlich abweicht, gestattet zwar keinen Schluss auf die Bildung des Körpers, doch zeigt der Sauerstoffgehalt, dass er ein Oxydationsproduct des Senföles ist und sich vielleicht unter Austritt von Schwefel in Form von CS_2 gebildet hat.

III. Untersuchung einer Kupferverbindung des Senföles. Verfasser theilt die Analyse eines Körpers mit, der sich in den kupfernen Kühlschlangen in Destillationsapparaten, die zur Senfölbereitung dienen, absetzt. Die Substanz stellte nach dem Erschöpfen mit Weingeist (95 %gem) und dem Trocknen bei 80° ein staubfeines Pulver dar, das sich in concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von H_2S theilweise löst; die Lösung wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt. In Kalilauge löst der Körper sich theilweise unter Schwärzung und Entwickelung von Senföl, später deutlichem NH_3-Geruch. Nitroprussidnatrium röthet diese Lösung. Durch HCl wird aus der alkalischen Lösung ein unangenehmer asafoetidaähnlicher Geruch entwickelt; Ferrichlorid bringt keine Rhodanreaction hervor. Die Analyse des Körpers gab folgende Zahlen: Cu = 32,44, S = 29,29, C = 25,67, H = 3,44, N = 7,36 %. Diese Zahlen kommen der Verbindung $CuS + C_3H_5CNS$ nahe.

IV. Betrachtungen über das myronsaure Kalium. Verfasser hat das Glykosid des Sinapis juncea mit dem aus Brassica nigra verglichen. Die Darstellung des Körpers fand nach dem Bussy'schen, von Will und Körner modificirten Verfahren statt. Die Schmelzpunkte beider Körper stimmen vollkommen überein, indem beide, bei 135° schmelzen und bei 145° sich bräunen. Bezüglich des Wassergehaltes der Glykoside gelangt Verfasser zu wesentlich anderen Resultaten wie Will; während dieser die Substanz als wasserfrei bezeichnet und annimmt, dass die Spaltung des myronsauren Kalis, im Gegensatz zu allen anderen Glykosiden, ohne Wasseraufnahme stattfindet, fand Verfasser in dem aus Weingeist krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Präparate bei 95° 2,43 % Wasser für myronsaures Kali aus Brassica nigra; dasjenige aus Sinap. juncea lieferte unter denselben Umständen 3,32 %. Die seiner Zeit von Will für das myronsaure Kali aus Brassica nigra aufgestellte Formel kann Verfasser bestätigen, dieselbe Formel ergab sich auch für das Glykosid aus Sinapis juncea.

Oleum Anisi stellati. Schimmel & Co.*) berichten, dass der *Sternanis-Baum* in der französischen Provinz Langson heimisch ist, und hier nur in der Colonie Tonkin das *Sternanis-Oel* erzeugt wird, dessen alleiniger Vertrieb von der französischen

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 41.

Regierung der Firma Bourgouin-Meiffre in Hanoï übertragen ist. Die Producenten von Sternanis und Sternanis-Oel stehen unter französischer Controlle und wie es scheint sind sie verpflichtet, alle producirten Oele an obige Firma zu verkaufen. Hiernach würde die Waare fernerhin von Hanoï ihren Weg direkt via Hayphong nach Marseille nehmen. Die erste Zufuhr der neuen Provenienz traf im December in Europa ein. Die Waare ist genau so verpackt wie die seither von Hongkong verschiffte.

Terpenthinöl. Dunwody*) berichtet, dass ihm vorgelegene Sorten von *Terpenthinöl* grosse Verschiedenheit im Drehungsvermögen gezeigt hätten. Um eine Verfälschung mit Petroleum nachzuweisen, ist die von Allen vorgeschlagene Mischung mit Castoröl, mit welchem sich reines Terpenthinöl in allen Verhältnissen mischt, petroleumhaltiges nicht, nicht ausreichend, da noch Beimengungen von 65 % Petroleum nach dieser Probe unentdeckt blieben. Mit reinem Eisessig mischen sich Petroleum und Terpenthinöl in allen Verhältnissen; von einer Mischung aus 99 % Eisessig und 1 % Wasser sind aber um so grössere Mengen nöthig, um petroleumhaltiges Terpenthinöl zu lösen je mehr Petroleum das Oel enthält.

So fordern

Mischungen aus:	1,	2,	3,	4,	5,	7,	8	cc Petroleum
mit Terpenthinöl:	9,	8,	7,	6,	5,	3,	2	„
folgende Mengen								
wässerigen Eisessigs	40,	60,	80,	110,	150,	230,	270	„

Aus den Lösungen des bei der Destillation des Terpenthinöls zurückbleibenden Harzes in zwei verschiedenen Sorten Petroläther wurden zwei gut krystallisirte Verbindungen erhalten; die eine ist Abietinsäure und hat den Schmelzpunkt 131°, die andere enthält 72—72,8 % C, 9,75—9,5 % H, 18,25—17,7 % O und schmilzt bei 125—126°.

Der Nachweis und die Bestimmung von Petroleum in Terpenthinöl von M. Burton**) beruht auf der Anwendung von rauchender Salpetersäure, welche Petroleum kaum angreift, Terpenthinöl dagegen schnell oxydirt unter Bildung von Oxydationsproducten, welche in heissem Wasser löslich sind. Man nimmt zur Ausführung der Methode einen Kolben von ca. 750 cc Inhalt, in dessen Hals ein doppelt durchbohrter Stopfen sitzt, in dessen einer Bohrung ein Rückflusskühler, während in der andern ein Tropftrichter, welcher 100 cc fasst, angebracht ist. In den Kolben giebt man nun ca. 300 cc rauchender Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und lässt aus dem Tropftrichter tropfenweise 100 cc des zu prüfenden Terpenthinöles zufliessen. Bei jedem zufliessenden Tropfen entsteht eine heftige Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe; es ist daher nöthig, den Kolben durch kaltes

*) Americ. Journal of Pharmacy 1890, Juni; durch Pharm. Journ. and Transactions 1044, 1062.

**) Analyst 1890, No. 170, 104.

Wasser zu kühlen. Nach beendeter Reaction schüttelt man den Kolbeninhalt in einem Scheidetrichter mehrmals mit heissem Wasser aus; in dieses gehen dann die Oxydationsproducte des Terpenthinöles über, während das Petroleum ungelöst bleibt und sich schnell und leicht aus der wässerigen Flüssigkeit abscheidet. — Autor liess dann Mischungen von Petroleum mit Erdöl von einem Assistenten, dem die Mischungsverhältnisse nicht bekannt waren, nach obiger Methode prüfen:

Mischung aus Terpenthinöl und Petroleum in Cubikcentimetern	Siedepunkt des zugemischten Petroleums in °C.	Petroleum gefunden in Cubikcentimetern
66 + 35	250	34,1
80 + 20	250	18,9
70 + 30	200	29,0
80 + 20	200	18,5
90 + 10	200	8,9
80 + 20	100	17,8
70 + 30	100	28,4
85 + 15	100	13,5
80 + 20	75	17,9
70 + 30	75	28,0

Wie aus den Zahlen ersichtlich, werden gerade die Petroleumsorten, welche bei hohen Temperaturen (250°) sieden, weniger von der Salpetersäure angegriffen als die Sorten mit niederem Siedepunkte; erstere allein lassen sich aber auch nur zur Verfälschung des Terpenthinöles verwenden, weil sie das spec. Gewicht des letzteren nicht verändern. Dieser Umstand erhöht den Werth der Prüfungsmethode, denn gerade die niedrig siedenden Petroleumsorten sind es, welche von Salpetersäure mehr angegriffen werden.

Armstrong*) hat die durch Einwirkung von Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff aus *Terpenthin* sich bildende *krystallinische Substanz* ($C_{10}H_{18}O_2$) *Subrerol* genannt. Sie krystallisirt aus Alkohol in grossen biegsamen monoklinen Säulen, ist wenig löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Petroläther und schmilzt bei 150°; die wässerige Lösung schmeckt bitter. *Subrerol* geht aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Anlagerung von H_2O_2 hervor und ist wahrscheinlich ein Glykol. Es ist optisch stark aktiv; das aus französischem Terpenthin gegewonnene zeigt, in Alkohol gelöst, Rechtsdrehung von etwa 150°, das aus amerikanischem gewonnene ebensolche Linksdrehung. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure geht es in ein Oel über und dieses ist identisch mit dem von Wallach und Otto durch Behandlung von Terpenthin mit Salpetersäure erhaltene Product, welches diese Pinol nannten.

---

*) Chemical-News 61, 309.

Zum Nachweis einer Verfälschung des französischen Terpenthinöles mit Harzöl empfiehlt A. Aignan*) das Verhalten zum polarisirten Lichte.

Von den zur Verfälschung in Betracht kommenden Harzölen führt Autor drei auf:

1. Huile blanche de choix rectifiée: $\alpha_D = -72°$.
2. Huile blanche fine rectifiée: $\alpha_D = -32°$.
3. Huile blanche rectifiée: $\alpha_D = -21°$.

Von diesen drei Harzölen soll das erstgenannte zur Verfälschung des Terpenthinöles bevorzugt werden. 16 reine französische Terpenthinöle zeigten im Mittel eine Ablenkung von $\alpha_D = -61° 30'$.

Autor hat nun reine Oele sowie Mischungen derselben mit Harzölen der fractionirten Destillation unterworfen und die Ablenkung der Destillate festgestellt; aus folgender Tabelle sind die Resultate ersichtlich:

Art des Oeles	250 cc = $-\alpha_D$	Fractionen				Rückstand 70 cc
		I. 50 cc	II. 50 cc	III. 50 cc	IV. 30 cc	
1. Reines Terpenthinöl	−61° 26′	−68° 20′	−66° 9′	−65° 44′	−64° 8′	−51° 5′
2. Marke Lèsconzères mit 5 % Harzöl (Nr. I.) .	−55° 30′	−68° 27′	−66° 46′	−66° 20′	−64° 50′	−24° 40′
3. Marke Salès mit 5 % Harzöl (Nr. I.)	−54 ° —	−68° 6′	−66° 19′	−64° 15′	−65° 22′	−28° 6′
4. Marke Vives mit 5 % Harzöl (Nr. I.)	−54° 40′	−69° 5′	−66° 19′	−64° 15′	−65° 22′	−22° 9′
5. Marke Vives mit 5 % Harzöl (Nr. II.)	−52° 54′	−69° 7′	−66° 19′	−64° 15′	−65° 22′	−16° 10′
6. Marke Salès mit 5 % Harzöl (Nr. III.)	−51° 54′	−68° 24′	−65° 35′	−64° 10′	−64° 10′	− 9° 10′

Autor hat ferner Mischungen von Terpenthinöl mit verschiedenem Gehalte an Harzöl (No. I) hinsichtlich ihrer Ablenkung geprüft und dabei folgende Zahlen erhalten:

Menge Harzöl (No. I) in 100 g Terpenthinöl:

	α_D		α_D
0,0 =	−61° 45′	3,5 =	−56° 17′
0,5 =	−61° 45′	4,0 =	−55° 32′
1,0 =	−60° 1′	4,5 =	−54° 46′
1,5 =	−59° 16′	5,0 =	−54° —′
2,0 =	−58° 32′	10,0 =	−46° 30′
2,5 =	−57° 47′	100,0 =	−73° 30′
3,0 =	−57° 2′		

Diese Resultate können ausgedrückt werden durch folgende Formel:

*) Compt. rend. 1889, CIX, 25.

$$[\alpha D] = -61^\circ 40' + \frac{7^\circ 30'}{5} \times h;$$

wobei h die Procentmenge Harzöl (No. I), welche in der Mischung enthalten ist, angiebt.

Für Harzöl No. II ergiebt sich folgende Formel:

$$[\alpha D] = -61^\circ 30' + \frac{8^\circ 30'}{5} h.$$

Für Harzöl No. III:

$$[\alpha D] = -61^\circ 30' + \frac{9^\circ 30'}{5} h.$$

Für gewisse industrielle Zwecke wird Terpenthinöl angewandt, welches mit einem durch pyrogene Destillation aus Colophonium und Theer gewonnenen Harzöle vermischt wird. Es ergiebt sich für Terpenthinöl + gewöhnliches Harzöl die Formel:

$$[\alpha D] = -61^\circ 30' + \frac{6}{5} e;$$

für Terpenthinöl + raffinirtes Harzöl die Formel:

$$[\alpha D] = -61^\circ 30' + \frac{3}{5} e;$$

wobei e die in Terpenthinöl enthaltene Procentmenge Harzöl ausdrückt.

(Es beziehen sich alle vom Autor mitgetheilten Versuche lediglich auf französisches Terpenthinöl; von einer Uebertragung der oben mitgetheilten Zahlen auf Terpenthinöle anderer Länder muss um so mehr abgesehen werden, als die Terpenthinöle verschiedener Länder zwar hinsichtlich ihres spec. Gewichts und Siedepunktes sich sehr nahe stehen, aber gerade hinsichtlich der Rotation sehr grosse Unterschiede zeigen; so ist bekannt, dass amerikanisches und englisches Terpenthinöl (von Pinus australis) nach rechts drehen.)

Schimmel & Co.*) berichten über *Thymian-Oel*, dass das spanische Destillat jetzt mit dem französischen erfolgreich concurrirt, während für pharmaceutische Zwecke sich deutsches immer mehr einbürgert, welch letzteres zuverlässig rein und normales Destillat ist.

Die specifischen Gewichte verschiedener Destillate weisen bedeutende Unterschiede auf.

S. & Co. ermittelten folgende Zahlen:

		Spec. Gew.
1.	eigenes Destillat aus französ. trockenen Thymian	0,911
2.	„ „ „ „ „ „	0,909
3.	„ „ „ „ frischen „ (hier gezogen)	0,934
4.	„ „ „ „ trockenen „ „	0,909
5.	„ „ „ deutsch. frischen „ „	0,927
6.	französisches Thymian-Oel roh Ia Qualität roth	0,903
7.	„ „ rect. „ weiss	0,874
8.	spanisches „ „ „	0,939

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 42.

Hieraus geht hervor, dass die aus frischem Kraut destillirten Oele im Durchschnitt höhere specifische Gewichte aufweisen als die aus trockenem Material gewonnenen.

Schimmel & Co.*) berichten, dass der eigenthümliche Geruch des *Wachholderbeer-Oeles* durch eine bei über 180° siedende Substanz bedingt wird, welche wahrscheinlich als Essigester irgend eines, den Terpenen nahestehenden Körpers in dem Oele vorhanden ist. Die bei höheren Temperaturgraden siedenden Antheile des Oeles bestehen aus dem *Sesquiterpen*, welches mit Salzsäure das bekannte, bei 118° schmelzende *Sesquiterpenchlorhydrat* liefert.

Ueber die Zusammensetzung der ätherischen Oele von Gaultheria procumbens und Betula lenta, sowie über das synthetisch dargestellte Wintergrünöl von Fr. B. Power**). Die ausführliche Abhandlung des Verfassers richtet sich gegen die Ausführungen von J. M. Schröter und Henry Trimble (Amer. Journ. of Pharm. 1889, 398) über den gleichen Gegenstand.

Das Resultat seiner Untersuchung im Vergleiche der von Trimble und Schröter fasst Power wie folgt zusammen:

1. Das natürliche Wintergrünöl ist Methylsalicylat mit einem geringen Antheile (0,3 % oder weniger) eines Terpens. Dieses bildet, isolirt, eine hellgelbe etwas zähe Flüssigkeit, welche, wie schon Cahours beobachtete, einen an schwarzen Pfeffer erinnernden Geruch und das spec. Gew. 0,940 hat. Bis zu —10° C. abgekühlt, erstarrt dasselbe weder, noch scheidet es erstarrte Antheile aus. Es lenkt das polarisirte Licht nach links ab und kann nicht unzersetzt verdampft werden. 2. Das natürliche reine Birkenöl besteht lediglich aus Methylsalicylat und verhält sich indifferent gegen polarisirtes Licht 3. Die Oele von Gaultheria und Betula lenta sind demnach weder in ihren physikalischen Eigenschaften noch ihrer chemischen Zusammensetzung absolut identisch, wenngleich die Unterschiede geringfügig sind. 4. Keines der beiden von mir untersuchten Oele enthielt Benzoësäure; ebenso ist noch der Beweis für einen vermeintlichen Gehalt an Aethylalkohol beizubringen. 5. Das von den Herren Schimmel & Co. in Leipzig hergestellte synthetische Wintergrünöl, welches meines Wissens das einzige am Markte befindliche künstliche Oel ist, das als mustergiltig bezeichnet werden kann, ist absolut frei von Benzoësäure. 6. Das künstliche Wintergrünöl kann weder von dem natürlichen Oele noch vom Birkenöle durch den Zusatz einer kalten Kaliumhydroxydlösung unterschieden werden, noch entwickelt sich dabei ein „unangenehmer phenolartiger Geruch“, wie Trimble und Schröter behaupten. Auch verschwindet bei der gleichen Behandlung des künstlichen Wintergrünöles der Geruch desselben nicht mehr oder weniger als bei den natürlichen Oelen. Bei dem Erwärmen mit kaustischem Alkali wird natürlich

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 43.
**) Pharm. Rundschau 1889, 289.

der Wintergrünölgeruch zerstört, da der Träger desselben, das Methylsalicylat, dabei zersetzt wird. 7. Das Resultat meiner wiederholten Untersuchung kann meinen früher gemachten Vorschlag für die Aufnahme des Salicylsäure-Methylesters unter diesem Namen in die Pharmakopöe nur unterstützen. Es verbleibt daher für das Revisionscomitee der Pharmakopöe, zu entscheiden, ob diese unter dem Namen Oleum Gaultheriae das Birkenöl anerkennen soll, welches von kleinen Landbesitzern in primitiver Weise destillirt wird und dessen Verfälschung mittels Kerosen nahe liegt, oder ob nicht das reine Methylsalicylat, welches von stets gleicher Eigenschaften und Zusammensetzung in jeder Menge leicht zu haben ist, mindestens die gleiche pharmakopöeliche Anerkennung haben soll.

Schimmel & Co.*) greifen die von Trimble und Schroeter**) gemachten Untersuchungen an, wonach das künstliche *Wintergrün-Oel* der Firma S. & Co. neben *Methylsalicylat* auch *Aethylsalicylat* und *Aethylbenzoat* enthalten habe, welche Behauptung auch von Power***) bereits Zurückweisung erfahren hat. Untersuchungen von S. & Co. haben nun ergeben, dass Gemische von Methylsalicylat mit Methylbenzoat oder Aethylbenzoat und Aethylsalicylat nie ein specifisches Gewicht zeigen können, wie das *Wintergrün-Oel,* welches T. u. S. untersucht haben und in welchem sie Benzoësäure gefunden haben wollen. S. & Co. führen nachstehende Tabelle an:

	Spec. Gew. bei 15°	Siedepunkt
Wintergrün-Oel synthetisch	1,1870	219—221°
Methylbenzoat	1,0950	197,5—199,5
Aethylbenzoat	1,0550	211,5—212,5
Aethylsalicylat	1,1345	231—232,5
Wintergrün-Oel Trimble u. Schroeter	1,1833	217°

V. Kampherarten.

Rosmarin-Kampher und Borneol; neue Methode der Trennung des Kamphers von Borneol von A. Haller†). Bruylants stellte zuerst fest, dass das Rosmarinöl Borneol enthalte. Weber ist derselben Ansicht, ohne jedoch Borneol isolirt zu haben. Zur Erforschung des im Rosmarinöle enthaltenen Borneols hat nun Haller eingehende Versuche angestellt und gefunden, dass die über 190° C. destillirenden Antheile des Oeles beim Abkühlen beträchtliche Mengen eines Gemenges von Borneol und Kampher abscheiden. Dieses Gemenge wurde durch Sublimation mit Kalk gereinigt. Zur Trennung des Borneols vom Kampher benutzte Haller die Fähigkeit des Borneols, mit zweibasischen Säuren (wie z. B. Bernsteinsäure) esterartige Verbindungen einzugehen. Zu diesem Zwecke werden 200 g Rosmarinkampher mit 120 g Bern-

*) Bericht von Schimmel & Co. 1890, April, 45.
**) Amer. Journal of Pharmacy 1890, Bd. 20, 9.
***) Pharmac. Rundschau 1889, 289; 1890, 38.
†) d. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 180.

steinsäure zerrieben und die Mischung 48 Stunden im Oelbade auf 140° C. erhitzt. Nach vollendeter Reaction hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, feste und krystallisirte, aus Bernsteinsäure bestehend, und eine obere, flüssige und gelblich gefärbte, die Verbindung der Bernsteinsäure mit dem Borneol sowie den intacten Kampher enthaltend. Zur Trennung von der überschüssigen Bernsteinsäure wurde mit Aether behandelt, welcher den Succinylborneolester und den Kampher auflöste, die Bernsteinsäure dagegen ungelöst zurückliess. Die ätherische Lösung wurde nun mit Natriumcarbonatlösung behandelt, wodurch der Succinylborneolester abgeschieden wurde, der Kampher dagegen in Lösung blieb. Durch Verseifung des Esters mit Natronlauge wurde das Borneol isolirt und durch Sublimation oder Krystallisation aus Petroläther rein erhalten. Die erhaltenen Krystalle, hexagonale Blättchen von pfeffer- und kampherartigem Geruch, schmelzen bei 207,5° und waren zu ca. 5 % im Rosmarinkampher enthalten. Haller führte dann das erhaltene Borneol in Kampher über, stellte Monobromkampher her und prüfte das Verhalten der Producte zum polarisirten Lichte. Die gefundenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen
Sublimirter Rosmarinkampher .	—	(α)D = — + 17
Aus diesem Gemenge dargestelltes Borneol	207,51	(α)D = — 23,59
Kampher, diesem Borneol entsprechend	178,65	(α)D = — 29,60
Mit diesem Kampher dargestellte Monobromderivate	76	(α)D = — 124
Krystalle schmelzend bei . . .	51	(α)D = 0.
Von Borneol befreiter Rosmarinkampher	—	(α)D = + 21,7
Desgl. mit Salpetersäure behandelt	—	(α)D = + 21,05

Der von Borneol befreite Rosmarinkampher lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes weniger ab als der reine Kampfer; er ist aus einem rechts- und linksdrehenden Kampher zusammengesetzt. Das Monobromderivat des reinen Romarinkamphers dagegen besitzt ein Drehungsvermögen, welches sich mehr und mehr dem aus reinem Kampfer hergestellten Monobromkampfer nähert. Die Versuche von Haller lassen somit erkennen, dass der Rosmarinkampher ein Gemisch ist aus links- und rechtsdrehendem Kampfer, sowie links- und rechtsdrehendem Borneol.

F. Förster*) berichtet über *quantitative Bestimmung von Kampher.* Um in Celluloïd, Vereinigungsproduct von Nitrocellulose und Kampher, sowie in ähnlichen Substanzen, auch in

*) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1890, 23, 2981.

manchen pharmaceutischen Präparaten, den Kampher zu bestimmen, verseift man mit Natronlauge auf dem Dampfbade und destillirt die auf 200—250 cc verdünnte Flüssigkeit auf dem Drahtnetze. Der Kampher geht mit den Wasserdämpfen über und wird aufgefangen, nach Passiren eines Kühlers, in einer Vorlage, welche mit dem Kühler dicht verbunden ist und nur oben ein U-förmiges Sicherheitsrohr enthält, in welches Benzol gebracht wird, welches verhütet, dass Kampherdämpfe entweichen können. Nach Beendigung der Destillation spült man Kühlrohr und Vorlage mit Benzol, fügt das Benzol aus dem U-förmigen Rohr auch hinzu, schüttelt Alles gut durch und pipettirt einen aliquoten Theil ab. Man misst nun das Drehungsvermögen der Kampherlösung. F. hat eigene Versuche über das Drehungsvermögen des Kamphers in Benzollösung angestellt, weil die von Landolt angegebenen Zahlen nicht an ganz reinem Kampher gewonnen sein können. Die spec. Drehung des Kamphers in seinen Lösungen in Benzol lässt sich als eine geradlinige Funktion der Concentration durch die Gleichung (α) spec. Gew. = (39,755 + 0,17254 c)° ausdrücken und für die Berechnung der Concentration aus der bei 20° gefundenen Drehung α empfiehlt sich die Gleichung: $c = 115{,}2052\ (-1 + \sqrt{1 + 0{,}0}$. Mit steigender Temperatur wächst das Drehungsvermögen des Kamphers, aber das Wachsthum steht weder zur Temperatur noch zur Concentration in einfacher Beziehung.

Ueber Monochlorkampher von P. Cazeneuve*). Beim Schütteln von Kampherpulver mit einer concentrirten Lösung von unterchloriger Säure verflüssigt sich ersteres und giebt nach dem Auswaschen mit Wasser festen Monochlorkampher, welcher durch Auflösung in Alkohol, Zusatz von Pottaschelösung und durch Ausfällung mit Wasser rein erhalten wird. Er schmilzt zwischen 124 und 125°, ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes um 40° nach rechts und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Beim Kochen mit Wasser bildet sich etwas Salzsäure; zur vollständigen Zersetzung jedoch muss man den Monochlorkampher 24 Stunden lang auf 180° erhitzen, wobei sich gewöhnlicher Kampher und Zersetzungsprodukte bilden. Alkoholische Kalilauge wirkt, selbst beim Kochen, nur sehr träge auf den Monochlorkampher ein unter Bildung gewöhnlichen Kamphers und saurer Körper. Wheeler behauptet, achtstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge lasse Oxykampher entstehen; diese Angabe ist nach Cazeneuve nicht exact, denn nach letzterem ist dieser sogenannte Oxykampher weiter nichts als ein Gemenge aus gleichen Molekülen gewöhnlichen Kamphers und Monochlorkamphers. Rauchende Salpetersäure wirkt auf Monochlorkampher unter Bildung eines nitrirten Chlorproductes ein; über Zink destillirt, bildet Monochlorkampher bedeutende Mengen Cymen.

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 5 sér. t. XX. No. 11.

Ein neuer Monobromkampher von P. Cazeneuve*). Die Bildung eines mit dem normalen Monochlorkampher isomeren Productes, welches durch Einwirkung von unterchloriger Säure erhalten wurde, gab Veranlassung, zu erforschen, ob auch die unterbromige Säure ein dem gewöhnlichen Monobromkampher isomeres Product liefere. Autor liess eine concentrirte Lösung von unterbromiger Säure, welche durch Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd erhalten wurde, auf gepulverten Kampher einwirken, welcher sich unter Annahme einer gelbrothen Farbe verflüssigte. Es hatte sich ein Monobromderivat gebildet, welches in Folge theilweiser Zersetzung der unterbromigen Säure bromhaltig war. Zur Entfernung des Bromüberschusses wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, welchem etwas Kalilauge zugefügt worden war, und schliesslich aus dieser Lösung mit Wasser gefällt. Der Niederschlag gab aus Alkohol, dann aus Chloroform umkrystallisirt ein sehr weisses Präparat, welches aus kleinen, schwer zu charakterisirenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Krystallen bestand. (Der gewöhnliche Monobromkampher schmilzt bei 76°.) Dieselben drehen in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes um 40° nach rechts, besitzen also ein gleiches Drehungsvermögen, wie der aus unterchloriger Säure erhaltene Chlorkampher, welchem es auch sonst analog ist.

Zur Werthbestimmung der Camphora monobromata von Hermann Thoms**). Der Verfasser kritisirt die Angaben L. Reuter's („Süddeutsche Apotheker-Zeitung" 1889, No. 49) zur Ermittelung des Bromgehaltes, indem er durch eine Reihe von Analysen nachweist, dass, wenn man nach Reuter's Vorschlag den Körper mit Natriumbicarbonat verascht, die Asche in Wasser löst und die Lösung nach dem Filtriren mit verdünnter Essigsäure genau neutralisirt, beim Titriren mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator sehr abweichende Resultate erhalten werden. Entgegen den Angaben Reuter's, welcher auf diese Weise 33,613 % Br (statt 34,632 %) gefunden hat, erhielt Verfasser 16,806, 18,248, 20,168 und 8,163 % Br, je nachdem das Präparat im offenen oder bedeckten Tiegel stark oder schwach geglüht war. Nach den Beobachtungen des Verfassers erleidet man bei der Analyse Verlust durch Verdampfen des Monobromkamphers, und zwar am meisten bei ganz schwacher Glut, am wenigsten, wenn von Anfang im bedeckten Tiegel stark geglüht wird. Zur Identificirung des Körpers empfiehlt der Verfasser als bestes Mittel die Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher bei 76° liegt, während von den Körpern, welche als Verunreinigung des Monobromkamphers in Betracht kommen könnten, der gewöhnliche Laurineenkampher bei 175° schmilzt, der α-Dibromkampher bei 61° und der β-Dibromkampher bei 115°.

In einer Erwiderung bemerkt L. Reuter***) zu den vor-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XX, 12.
**) Pharm. Centralh. 1889, 10, 756.
***) Südd. Apothek. Zeit. 1890, 2.

stehenden Auslassungen, dass bei der grossen Beständigkeit des Monobromkamphers gegen einfachere Reagentien das Schmelzen desselben mit Natriumbicarbonat und weitere Behandlung der Schmelze ein sehr geeignetes Mittel sei, um das Brom qualitativ nachzuweisen, was für die Identificirung des Körpers im Laboratorium sehr wesentlich ist. Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Broms auf diesem Wege hat Reuter nie bezweifelt, dass durch Verflüchtigung von Monobromkampher sehr leicht Verlust eintreten kann, glaubt aber, dass man zu guten Resultaten gelangt, wenn man bei bedecktem Tiegel und möglichst niederer Temperatur arbeitet. Gegen die Bestimmung des Schmelzpunktes wird geltend gemacht, dass, wenn dieselbe nicht sehr sorgfältig ausgeführt wird, häufig Differenzen von 5 bis 10 und mehr Graden erhalten werden.

Nach Mittheilung von Gehe & Co.*) bewegt sich der Verbrauch von *Acidum camphoricum,* $C_8H_{14}(COOH)_2$, als Mittel gegen die Nachtschweisse der Phtisiker, sowie zu Inhalationen bei Krankheiten der Respirationsorgane, in sehr mässigen Grenzen. Auch Kampheraldehyd $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CHCOH}$ ein in Alkalien leicht löslicher, sauer reagirender Körper vom Schmelzpunkt 76—78° C, soll arzneiliche Verwendung finden. Die Herstellung desselben aus Natriumkampher und Ameisenäther ist bereits patentirt.

Ueber Kamphersäuren. E. Jungfleisch**) studirte die Löslichkeitsverhältnisse der *verschiedenen Kamphersäuren* und fand dabei, dass Säuren 1 und 2 nahezu die gleiche Löslichkeit 3 aber eine andere Löslichkeit besitzt:

	Temperatur:							
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1. gewöhnl. Rechtskamphersäure .	6,07	6,96	8,05	9,64	12,4	16,42	21,94	31,3
2. Matricaria — Linkskamphersäure	6,07	6,95	7,98	9,64	12,4	16,42	21,94	31,3
3. aus 1 durch Erwärmen erhaltene Linkskamphersäure . .	2,3	2,65	3,2	4,23	6,35	9,25	13,22	18,96

Auch die Krystallform von Säure 3 ist eine andere als die von Säure 2. — Die Bestimmung der Löslichkeit der Mesokamphersäure und einer inaktiven Mischung aus gleichen Theilen der Säuren 1 und 3 zeigte, dass die mittlere Löslichkeit annähernd gleich war; beide Lösungen gaben Krystalle von Mesokamphersäure, gemischt mit anderen Krystallen. Bei langsamer Verdunstung einer ätherischen Lösung von Mesokamphersäure wurden Krystalle von 1 und später auch solche einer Verbindung

*) Handelsbericht von Gehe & Co. April, 1890, 40.
**) Compt. rend. 1890, CX, 791.

von Aether mit 3 erhalten. Letztere wurden aber sehr schnell trübe, undurchsichtig, indem der Aether sich verflüchtigte. Aus Säure 2 erhielt Autor durch Erhitzen mit Wasser eine dritte inaktive Säure, welche der Mesokamphersäure ähnlich ist. Dieselbe konnte gespalten werden in eine Linkssäure, welche der Säure 2 nahe steht und in eine Rechtssäure, welche der Säure 3 ähnlich ist mit Ausnahme der Drehung; es ist dies also eine zweite Rechtskamphersäure. Die beiden durch Umwandlung erhaltenen (+ und —) Kamphersäuren vereinigen sich zu einer optisch inaktiven, welche als vierte, bis jetzt gekannte, Parakamphersäure aufzufassen ist.

VI. Pyridinbasen.

Quantitative Bestimmung der Pyridinbasen im Salmiakgeist von Wilhelm Kinzel*). Derselbe giebt zur quantitativen Bestimmung des Pyridins und der Homologen desselben (Picolin, Lutidin, Collidin u. s. w.), welche den brenzlichen Geruch des Salmiakgeistes bedingen, folgendes Verfahren an: 100 g Salmiakgeist, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unter guter Abkühlung mit Lackmustinktur als Indikator genau neutralisirt und mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt, müssen, nach Verdünnung auf 400 cc, während einstündiger Destillation zu zwei Drittel abdestillirt, ein Destillat geben, welches mit 10 g Quecksilberchlorid in Lösung auf 400 cc aufgefüllt und wiederum in derselben Zeit ebensoweit abdestillirt, nicht mehr als 2 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure — entsprechend (2 — 0,80) $\times$ 0,0079 = 0,00948 % Pyridin — bis zur Rosafärbung, mit Dimethylorange als Indikator, verbraucht. 0,80 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure sind in Abrechnung zu bringen für das bei der Destillation abspaltene Ammoniak, daher der Ausdruck: 2 —0,80.

Ueber einige Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen berichtet A. Groos**). Verfasser hat nach Vorgang von W. Lang die Einwirkung von Mercuro- und auch Mercurisalzen auf Pyridin untersucht und gefunden, dass sich Mercuriverbindungen des Pyridins aus den Mercurosalzen unter Abscheidung von Hg bilden, dass also Doppelverbindungen der Mercurosalze mit Pyridin sich nicht bilden bezw. nicht beständig sind. Die vom Verfasser erhaltenen Doppelverbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Mercurisalzen auf Pyridin.

Von den in Betracht kommenden Doppelverbindungen sind dargestellt und analysirt: Das Quecksilberjodidpyridin (Smp. 97 °) welches wie auch das Quecksilberchloridpyridin schon von Monari dargestellt und beschrieben ist. Erstgenanntes Präparat erhielt Verfasser beim Lösen von trocknem Hg_2J_2 in Pyridin durch Erwärmen unter Abscheidung von Hg. Ist Hg_2J_2 mit H_2O zu einem Brei angerührt, so tritt auf Zusatz von Pyridin eine milchige Trübung ein, die beim Erhitzen unter Ausscheidung von

*) Pharm. Centralh. 1890, XI, 239.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 73.

Hg verschwindet. Aus der heissen Lösung krystallisirt das Doppelsalz in weissen Nadeln. An der Luft und beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich die Doppelverbindung unter Gelb- dann Rothfärbung in freies Pyridin und HgJ_2. In mit Pyridindampf gesättigtem Raume sowie in pyridinhaltigem Wasser findet diese Dissociation nicht statt, es bildet sich sogar rückwärts, die Doppelverbindung wenn sie oberflächlich zerlegt ist. Die Bestimmung der Dampfspannungen obiger und der noch zu erwähnenden Doppelverbindungen des Pyridins bei verschiedenen Temperaturen, die Verfasser in einer Tabelle geordnet hat, zeigt den Gang der Dissociation dieser Körper beim Erhitzen. Das Quecksilberbromidpyridin (Smp. 127,5°) wird ähnlich wie das Jodid aus Quecksilberbromid und Pyridin erhalten, nadelförmige in Weingeist lösliche Krystalle.

VII. Chinolinbasen.

Ueber Säurederivate des Orthoamidochinolins berichtet G. M. Kyritz*).

Orexin. Als echtes Stomachicum empfiehlt F. Penzoldt**) das von Paal & Busch dargestellte *Phenyldihydrochinazolin*, kurz *Orexin* genannt. Dasselbe leitet sich von dem Dihydrochinazolin in der Weise ab, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch das Phenylradikal ersetzt ist. Zur Gewinnung des Orexins wird die in Benzollösung dargestellte Natriumverbindung des Formanilids mit o-Nitrobenzylchlorid versetzt, das Reactionsproduct durch Wasser vom gebildeten Chlornatrium befreit, das Benzol abgehebert und die letzten Antheile von Benzol sowie unangegriffenes Nitrobenzylchlorid durch Destillation im Wasserdampfstrom entfernt. Bei Zusatz von Alkoholäther zu dem Destillationsrückstand resultirte ein Krystallbrei, der durch fractionirte Krystallisation von nebenbei gebildetem o-Dinitrostilben getrennt wird und schliesslich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt bei 77° schmelzendes o-Nitrobenzylformanilid ergiebt. Durch Reduction dieses Körpers mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Zinkdoppelsalz des Phenyldihydrochinazolinchlorhydrats gebildet, welches durch Schwefelwasserstoff in Schwefelzinn und salzsaures Phenyldihydrochinazolin zerlegt wird. Das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Salz schmilzt bei 80°, das wasserfreie Salz bei 221°. Es schmeckt bitter und reizt heftig die Nasenschleimhaut. In Aether ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser und Alkohol.

Die an 36 Kranken von Penzoldt mit diesem Salz angestellten Versuche ergaben, dass es im Stande ist, den fehlenden Appetit herbeizuführen und die Verdauung zu beschleunigen. Besonders bei Krankheiten, bei denen Anorexie ohne gleichzeitige andere erhebliche Störungen seitens des Magens bestand, erwies es sich

*) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 362.
**) Therap. Monatsh. 1890, 59; Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 2683.

als nützlich, ebenso bei vielen Phthisikern, anämischen und in der Ernährung herabgekommenen Individuen.

Das Mittel wurde in Form gelatinirter Pillen gegeben, z. B.

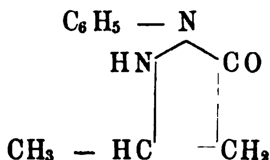
Rp. Orexin. hydrochl. 2,0
Extr. Gentian.,
Rad. Alth. pulv. ana q. s. pil. 20, obduce gelatina.
S. Ein bis zweimal täglich 3—5 Pillen mit einer grossen Tasse Fleischbrühe.

Im Anschluss an das Phenyldihydrochinazolin wurden noch einige andere Abkömmlinge des Chinazolins auf ihren therapeutischen Werth geprüft; so z. B. das salzsaure Phenylorexin, das Methylorexin sowie das Tolyldihydrochinazolin, die theils als wirkungslos, theils als giftig erkannt wurden.

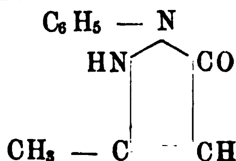
Antipyrin. Die Firma Böhringer in Waldhof*) hat sich ein Verfahren patentiren lassen, wonach das durch Condensation von β-Halogenbuttersäure resp. deren Ester und Phenylhydrazin erhaltene Methylphenylpyrazin mittels schwacher Oxydationsmittel in das Dehydromethylphenylpyrazin und dieses durch Methyliren in das Dehydrodimethylphenylpyrazin (= Dimethylphenylpyrazolon) überführt wird. Der Process zerfällt in folgende drei Phasen:

I. Aequivalente Mengen von β-Brombuttersäureester und Phenylhydrazin werden in schwach alkalischer Lösung auf dem Dampfbade erwärmt, bis der Geruch des Esters verschwunden ist. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich *Methylphenylpyrazin* aus.

Es besitzt folgende Constitution:

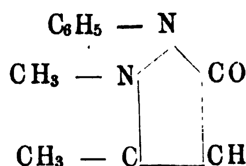


II. Das getrocknete und in Benzol gelöste Reactionsproduct wird mit Quecksilberoxyd geschüttelt. Das Resultat der Oxydation ist *Dehydromethylphenylpyrazin*:



III. Erhitzt man schliesslich das in Methylalkohol gelöste Product mit Jodmethyl bis auf 100°, so gelangt man zum Dehydrodimethylphenylpyrazin:

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 784.



Die im Handel vorkommenden Sorten *Antipyrin* unterzog Arzberger*) einer vergleichenden chemischen Untersuchung, die wissenschaftlich nichts neues bietet.

Nach R. Grüner**) wird Antipyrin in Blechbüchsen leicht gelb; es empfiehlt sich desshalb die Aufbewahrung in Glasgefässen.

Ueber die mit dem Antipyrin unvereinbaren Substanzen liegen Mittheilungen von E. J. Millard und A. Campbell Stark***) vor. Um die Unvereinbarkeit einer Substanz mit Antipyrin zu bestimmen, wählten die Verfasser folgendes Verfahren. Ungefähr zwei Drachmen des zu prüfenden Körpers wurden in einem Reagensglase gelöst und dieser Lösung eine halbe bis eine Drachme einer 16 %igen wässerigen Antipyrinlösung zugesetzt. Die umgeschüttelte Mixtur wurde dann für einige Stunden bei Seite gestellt, und stellte sich in dieser Zeit weder eine Färbung noch ein Bodensatz ein, so ward der zu prüfende Körper als mit dem Antipyrin verträglich erachtet. Die Antipyrinlösung wird immer sorgfältig an der Innenwand des Reagensglases heruntergegossen, und macht sich irgend eine Trennung oder eine bemerkenswerthe Veränderung an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten geltend, so ist auch dieses als eine Inkompatibilität anzusehen. Diejenigen Körper, die in Wasser unlöslich sind, wurden in Spiritus gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von der Stärke der beschriebenen wässerigen Antipyrinlösung versetzt. Unlösliche Körper wurden in einem Mörser höchst innig mit dem gleichen Gewicht Antipyrin gemischt und die Mischung in einem offenen Gefässe dem Licht und der Luft für eine Woche oder noch länger ausgesetzt. Zeigte sich irgend eine Färbung oder eine bemerkenswerthe Veränderung, so wurde die Mischung mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf verschiedene Weise geprüft. Folgendes sind die von den Verfassern gefundenen Resultate. Nach diesen sind mit Antipyrin unvereinbar: Carbolsäure, die mit einer starken Lösung einen Niederschlag liefert. Verdünnte Blausäure, die eine gelbe Färbung giebt. Verdünnte Salpetersäure, die eine schwach gelbe Färbung giebt. Gerbsäure liefert einen weissen, unlöslichen Niederschlag. Alaun (ammoniakalischer), zuerst tiefgelbe Färbung, die hierauf zu Gunsten eines sich bildenden Bodensatzes verschwindet. Amylnitrit (saure Lösung)

*) Pharm. Post 1890, 23, 69.
**) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth. Vereins 1890, 301.
***) The pharm. Journ. and Transact. 1890, No. 1034.

giebt eine grüne Färbung. Arsenjodid giebt Niederschläge. Choralhydrat giebt mit concentrirter Lösung ebenfalls Niederschlag. Kupfersulfat liefert eine grüne Lösung. Chinarindendekokt Niederschläge. Extr. Chinae liquid. ebenfalls. Eisenoxydhydrat giebt eine bräunlich-gelbe Färbung und dann eine rothe Lösung. Carbolsäureglycerin lieferte ebenso Niederschläge wie Gerbsäureglycerin. Sublimat giebt einen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Wasser löst. Niederschläge bilden ferner: Concentrirtes Catechuinfusum, saures Roseninfusum, Infus. folior. uvae ursi, Liq. arsenii et Hydrargyri jodati, Catechutinctur, Cinchonatinctur, Gallentinctur, Gummischleim, Tinct. hamamelidis, Tinct. kino, Tinct. laricis, Tinct. rhei. Blutrothe Färbungen werden hervorgerufen durch Liquor ferri sesquichlorati, Liquor ferri nitrici, Liquor ferri sulfurici oxydati, langsam reducirt wird eine Lösung von Kaliumpermanganat; Antipyrin und Natriumsalicylat verflüssigen sich. Jodeisensirup erhält eine röthlichbraune, Tinct. ferri chlorati eine rothe Färbung. Obgleich verdünnte Säuren keine augenscheinlichen Veränderungen in einer Antipyrinlösung hervorrufen, so z. B. verdünnte H_2SO_4, HCl, HNO_3 und H_3PO_4, so bildet dennoch das Antipyrin mit ihnen lösliche Verbindungen. Es lässt sich dies dadurch nachweisen, dass man dasselbe in einem Ueberschuss der genannten Säuren löst und mit Eisensesquichlorid versetzt. Statt der blutrothen Färbung erhält man dann eine gelbe. Fügt man zu kochender concentrirter H_3PO_4 einige Antipyrinkrystalle, so erhält man eine schwach strohgelbe Färbung und nicht eine sofortige schwarze, begleitet von dem Auftreten eines schwachen Geruches, wie von anderer Seite behauptet wurde. — Wird Antipyrin mit Spiritus nitrico-aethereus gemischt, so bildet sich unter Umständen Isonitroso-Antipyrin $C_{11}H_{11}N_3O_2$ — ein Antipyrin, in dem ein H-atom durch NO ersetzt ist. Diese Bildung ist von einer grünen Färbung begleitet. Wirkt auf den neuen Körper eine kleine Menge Säure, so entsteht etwas Cyanwasserstoff, der jene unangenehmen Symptome verursacht, die der Genuss von Antipyrin und Spiritus-nitrico-aethereus mitunter zur Folge hat. Isonitroso-Antipyrin wird nur in Gegenwart von freier salpetriger Säure gebildet, ein neutraler Spiritus-nitrico-aethereus kann deshalb ohne Bedenken mit Antipyrin dispensirt werden, jedoch ohne Zusatz einer wässerigen Flüssigkeit, da bekanntlich der Spiritus-nitrico-aethereus sich mit Wasser unter Bildung von freier salpetriger Säure leicht zersetzt. Dasselbe gilt auch für Amylium nitrosum. Da das Antipyrin sich den Reagentien gegenüber wie ein Alkaloïd verhält, so wird es durch Gerbsäure, adstringirende Dekokte und Infuse präcipitirt.

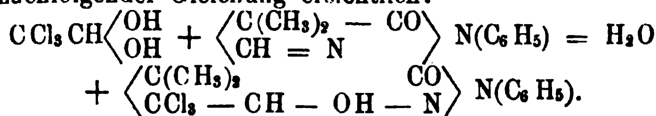
Giesst man eine Lösung von Antipyrin zu einer solchen von Sublimat, so erfolgt ein weisser, im Ueberschuss von Wasser löslicher Niederschlag. Bei der Anwendung concentrirter Lösungen ergiebt sich eine Antipyrin-Quecksilberverbindung, die sich wenig in kaltem, besser aber in heissem Wasser löst. Eine Krystalli-

sation der Verbindung ist nicht möglich. Eisenchlorid giebt mit einer Lösung derselben einen ziegelrothen Niederschlag. Ihr Hauptcharakteristikum ist ihr ausserordentlich niederer Schmelzpunkt, der bei ungefähr 73° C. liegt, während der des Sublimates = 265° und der des Antipyrins = 110° ist. Während die Verbindung schmilzt, verändert sie ihre Farbe ins Hellgelbe, scheint aber im Uebrigen nicht verändert zu werden. — Eine Mischung von Antipyrin und Calomel wird sich unter Umständen verändern, da Antipyrin gelegentlich als Oxydationsmittel aufzutreten vermag. Eine der Luft ausgesetzte Mischung von Antipyrin und Natriumsalicylat wird, wenn sie zumal an einem feuchten Orte aufbewahrt wird, zu einer öligen, flüssigen Masse, von neutraler oder schwach alkalischer Reaction, welche aber, wenn man das Product mit Wasser verdünnt, entschieden sauer reagirt und blaues Lackmuspapier roth färbt. Versetzt man die wässerige Mischung mit Aether, so erhalten wir eine ätherische Lösung von Salicylsäure. Mischt man aber diese selbst mit Antipyrin, so erhält man keine Farbenänderung noch sonstige Veränderungen. Eine Lösung von Jod in Jodkalium ruft in einer Antipyrinlösung einen Niederschlag hervor, der zunächst beim Umschütteln verschwindet und erst dann ein bleibender wird, wenn die Jodmenge in entsprechender Quantität zugesetzt ist.

Nitrosoantipyrin $C_{11}H_{11}N_3O_2$, welches beim Versetzen einer concentrirten sauren Antipyrinlösung mit Natriumnitrit entsteht, soll keine Vorzüge vor Antipyrin besitzen*).

Ueber Trichloraldehyd-Phenyldimethylpyrazolon. Ludwig Reuter**), welcher die einem französischen Fachblatte entnommene Mittheilung von Blainville, dass Antipyrin beim Verreiben mit Chloralhydrat eine ölige Flüssigkeit gäbe, bestätigt gefunden, erhielt nach längerem Stehen des Reactionsproductes Krystalle, die in der öligen Flüssigkeit eingebettet waren. Sie erwiesen sich als in Alkohol, Aether und Chloroform wenig löslich, wurden durch Kalilauge in der Kälte nicht verändert, gaben jedoch beim Erhitzen mit Lauge neben wenig Chloroform reichlich Isonitril und reines Antipyrin.

Die Entstehung dieser ziemlich beständigen Verbindung ist aus nachfolgender Gleichung ersichtlich:



$$CCl_3CH\left\langle{OH \atop OH}\right. + \left\langle{C(CH_3)_2 - CO \atop CH = N}\right\rangle N(C_6H_5) = H_2O$$
$$+ \left\langle{C(CH_3)_2 \qquad\qquad\qquad CO \atop CCl_3 - CH - OH - N}\right\rangle N(C_6H_5).$$

Diese Formel wurde durch Analysen bestätigt.

Bardet hat sich eingehend mit der pharmakologischen Prüfung des „Trichloracetyldimethylphenylpyrazolons", welches er „Hypnal" getauft hat, befasst und gefunden, dass dasselbe ein sehr werthvolles, gleichzeitig beruhigend und hypnotisch wirkendes Präparat sei.

*) Handelsber. v. Gehe & Co. April 1890, 46.
**) Apoth. Zeit. V, 1890, 45. S. a. Pharmac. Zeitg. 1890, 35, 174.

Von dem von Reuter und Bardet dargestellten Präparate unterscheiden sich zwei andere Verbindungen, über welche Béhal in der Sitzung der „société de pharmacie de Paris" vom 5. März 1890 Bericht erstattete. Béhal stellte dar: 1. Eine Verbindung gleicher Moleküle Chloral und Antipyrin, welche in Octaëdern krystallisirte und für 7,85 Th. 100 Th. Wasser zur Lösung erforderte. (Das von Reuter gleichfalls aus gleichen Molekülen Chloral und Antipyrin hergestellte Präparat löst sich nur in Spuren in Wasser!) 2. Eine Verbindung aus zwei Molekülen Chloral und einem Molekül Antipyrin, in langen prismatischen Nadeln, welche zu 9,98 % in Wasser löslich sind.

Beide von Béhal in so verschiedener Weise hergestellten Verbindungen zeigen gleichzeitig die Reactionen des Chlorals und Antipyrins und beide schmelzen bei 67 bis 68°, während das Präparat von Reuter in Wasser vertheilt auf Zusatz von Eisenchlorid nur ganz schwach gelblich gefärbt wird, also kein ungebundenes Antipyrin enthält, welches mit $FeCl_3$ tiefroth wird*).

Nach Schneegans**) geht auch *Chloralamid* ähnlich wie *Chloral* mit Antipyrin eine Verbindung ein. Die Reaction geht noch leichter von statten wie mit Chloralhydrat. Während das Gemisch des letzteren mit Antipyrin sich an der Luft unverändert hält, geben Chloralamid und Antipyrin schon im Mörser gemischt eine breiige Masse, die nach einiger Zeit zu einer öligen Flüssigkeit zerfliesst. Dieselbe, die sich auch beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösungen beider Substanzen bildet, bleibt beim Stehen flüssig und setzt keine Krystalle ab. In ihrer Zusammensetzung wird sie wohl dem von Reuter aus Chloral und Antipyrin gewonnenen Condensationsproduct, Trichloraldehyd-Phenyldimethylpyrazolon, in welchem das Chloral durch das Amid ersetzt ist, entsprechen. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Chloroform.

Das *salicylsaure Antipyrin* ist unabhängig von zwei Seiten von Spica und von J. D. Riedel dargestellt. Spica***) stellte das jetzt *Salipyrin* genannte Präparat durch Fällen von Antipyrin mit Natriumsalicylat in wässeriger Lösung dar.

Salipyrin (Riedel). Trotzdem verschiedene Methoden zur Darstellung von salicylsaurem Antipyrin bekannt sind, konnte doch keine derselben für den Grossbetrieb verwendet werden. Erst neuerdings ist von der Firma J. D. Riedel ein billigeres und einfacheres Verfahren zum Patent angemeldet worden, über welches seiner Zeit berichtet werden wird. Das „Salipyrin" Riedel bildet ein weisses, grob krystallinisches Pulver von nicht unangenehmem, herbsüsslichem Geschmack. Wasser von 100° löst

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5. Ser. XX. No. 7; S. auch Therap. Monatshefte 1890, 243 u. 295.
**) Journ. d. Pharm. v. Elsass-Lothr. 1890, 17, 100.
***) L'Orosi 1890, Mai.

4,4 %, Wasser von Zimmertemperatur nur 0,4 %. Der Schmelzpunkt liegt bei 91,5 °. Zur Bestimmung des Antipyrins und der Salicylsäure (bei Prüfung des Präparates) versetzt man die heisse Lösung einer bestimmten Menge des Salzes mit Normal-Kalilauge im Ueberschuss und titrirt nach Ausschütteln des freien Antipyrins mittelst Chloroform das überschüssige Alkali mit Normal-Salzsäure zurück *).

P. Guttmann **) beschreibt *Salipyrin* („Riedel") als ein weisses krystallinisches Pulver, welches in 100 Th. 57,7 % Antipyrin und 42,3 % Salicylsäure enthält, geruchlos ist, einen nicht unangenehmen, herbsäuerlichen Geschmack hat, in Alkohol leicht und in Wasser wenig löslich ist (1 : 200). Nach den therapeutischen Erfahrungen, welche G. über dieses Mittel durch eigene Erfahrung gesammelt hat, ist dasselbe ein brauchbares Arzneimittel und kann für Antipyrin und Salicylsäure gegeben werden. Bei beabsichtigter antifebriler Wirkung muss die Dosirung des Salipyrins doppelt so hoch sein, als die des Antipyrins.

Auch L. Scholvien ***) berichtet über *Salipyrin* (Riedel). Das nach dem zum Patente angemeldeten Verfahren von Riedel dargestellte Salipyrin ist ein weisses, grob krystallinisches, geruchloses Pulver, von nicht unangenehmem, etwas herbsüsslichem Geschmack. In Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, in Aether wenig löslich, in Wasser sehr wenig löslich. Das Krystallisationsvermögen des Salzes ist besonders hervorzuheben. Der Schmelzpunkt liegt bei 91,5°, die Zusammensetzung ist $C_{18}H_{18}N_2O_4$ oder $C_{11}H_{12}N_2O . C_7H_6O_3$. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Salipyrin quantitativ Salicylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin.

S. giebt folgende einfache Darstellungsweise: Schmilzt man Antipyrin und Salicylsäure in molekularem Verhältniss zusammen, so bildet sich eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisirt wird. Löst man Antipyrin in Wasser, die Salicylsäure in Aether und schüttelt kräftig durcheinander, so scheidet sich langsam *Salipyrin* in schönen Krystallen aus. Sehr schöne Krystalle erhält man auch, wenn man nicht zu conc. Lösungen von Antipyrin in Chloroform und von Salicylsäure in Aether mischt.

IX. Alkaloïde.

Ueber einige Verbindungen der Alkaloïde mit Ferrocyanwasserstoffsäure berichtet H. Beckurts †). Verfasser hat das Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure ausser gegen Strychnin und Brucin auch anderen Alkaloïden gegenüber geprüft, um womöglich hieraus eine quantitative Bestimmung von Alkaloïden zu gründen;

*) Apoth. Zeit. 1890, V, 352.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 610.
***) Pharm. Zeit. 1890, 35, 395.
†) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 347.

da indess keine der untersuchten Verbindungen so vollständig unlöslich war wie das Ferrocyanstrychnin, so ist das Resultat vorläufig ein negatives. Je nachdem man die Alkaloïdsalze in saurer oder neutraler Lösung mit Kaliumferrocyanid versetzt, erhält man saure oder neutrale Ferrocyanate. Um saure Ferrocyanate zu erhalten, wurden die stark salzsauren Lösungen der Alkaloïde mit einer frisch bereiteten concentrirten wässerigen Lösung von Ferrocyankalium unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses versetzt, die Niederschläge gesammelt, mit wenig H_2O ausgewaschen und auf Thonplatten später über Schwefelsäure getrocknet. Zur Bestimmung des Alkaloïd- und Ferrocyanwasserstoffsäuregehaltes der Alkaloïdferrocyanate wurde eine gewogene Menge durch Salmiakgeist zersetzt, diese Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt, eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen oder in überschüssiger $^1/_{10}$ N-Salzsäure gelöst und in bekannter Weise das Alkaloïd berechnet. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des Chloroforms erwärmt und eine gemessene Menge der Lösung des Ammoniumferrocyanats zur Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit $KaMnO_4$ titrirt.

Dargestellt und analysirt wurden die sauren Ferrocyanate des Atropins, Chinins, Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins, Cocaïns, Coniins, Hydrastins, Morphins, Narceïns, Narkotins, Pilocarpins, Sparteïns, Strychnins und Brucins.

A. Brociner empfiehlt*) zum *Nachweis mehrerer Alkaloïde* eine Lösung von tellursaurem Ammonium in Schwefelsäure. Mit diesem Reagens färben sich: *Chelidonin* nach 3 — 4 Minuten grün, *Narceïn* gelb, bald grün und nach einer halben Stunde violett mit rothen Streifen an den Rändern, *Narkotin* rosa, *Apomorphin* violett.

Verhalten von Kaliumsulforutheniat und Ammoniumsulfouranat zu einigen Alkaloïden und Bitterstoffen studirte Alphonse L. Brociner**). 1 g des Rutheniats oder Perrutheniats resp. Uranats wurden in 20 cc reiner concentrirter Schwefelsäure (Spec. Gewicht = 1,184) aufgelöst. I. *Kaliumsulforutheniat:*

Solanin bleibt anfänglich unverändert, nach und nach tritt eine Rothfärbung ein, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Ononin färbt sich mit dem Reagens sofort rothbraun. Chelidonin wird grün (mit Kaliumsulfoniobat braunroth), Imperatorin giebt eine blaue Färbung, die rasch in ein intensives Grün übergeht. Diese Reaction ist sehr empfindlich, jedoch ist hierbei das Perrutheniat als Reagens vorzuziehen, während bei den übrigen das Rutheniat bessere Resultate giebt. II. *Ammoniumsulfouranat:*

Codeïn wird blau nach gelindem Erwärmen, Imperatorin wurde gleichfalls blau, jedoch verschwand die blaue Farbe, be-

*) Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1890, No. 9 durch Pharm. Ztg. 1890 35, 323.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XX, 390.

sonders beim Erwärmen, sehr schnell wieder, Morphin giebt beim gelinden Erwärmen eine schmutzig grüne Färbung, Chelidonin endlich giebt mit dem Reagens eine allmälig auftretende grüne Farbenreaction.

Bestimmung der Alkaloïde und deren Aequivalentzahlen von A. Christensen*). Verfasser benutzte zur Bestimmung der freien Alkaloïde und ihrer Aequivalentzahlen das auch von Kjeldahl zur Ammoniakbestimmung angewandte jodometrische Verfahren. Eine gewogene Menge des Alkaloïds wurde in einem Ueberschusse von Zehntelnormalschwefelsäure und verd. Weingeist gelöst, es wurde gewöhnlich mit Wasser bis auf 50 cc verdünnt, worauf 50 cc gewöhnl. Weingeist hinzugesetzt wurde. Zu dieser Mischung fügte Verf. einen Ueberschuss von Jodkalium und Kaliumjodat (1 — 15 und 1 — 25), wobei der (durch das Alkaloïd nicht gebundene) Säureüberschuss Jod in Freiheit setzte:



$$(3\,H_2SO_4 + 5\,KJ + KJO_3 = 3\,K_2SO_4 + 3\,J_2 + 3H_2O).$$

Letzteres wird in der alkohol. Fl. nicht gefällt und lässt sich, sei es im freien Zustande oder als Perjodid gebunden vorhanden, durch Titriren mit Natriumthiosulfat bestimmen. Die Differenz der durch diese Titrirung gefundenen Schwefelsäuremenge von der ursprünglich zugesetzten Säure entspricht der zur Bildung des Alkaloïds verbrauchten Schwefelsäure. Waren z. B. vor dem Titriren A cc Zehntelnormalschwefelsäure zugesetzt und dann a cc Natriumthiosulfat gebraucht worden, so findet man mit Hülfe der Aequivalentzahl V die Alkaloïdmenge $= \frac{V(A-a)}{10000}$. Der Endpunkt bei obiger Titration wird durch das Verschwinden der gelben Farbe genügend scharf angezeigt. Nur die Schwefelsäure vermag die Alkaloïde unter dieser Reaction vollständig zu binden und deshalb ist es nöthig, Salze von schwächeren Säuren, die durch jene in Freiheit gesetzt werden könnten, zu eliminiren. Die Aequivalentzahl erhält man nach der Formel $\frac{p.\,10000}{(A-a)}$, wobei p die in Arbeit genommene Gewichtsmenge des Alkaloïdes bedeutet.

Die Methode wurde mit Chinin, Chinidin (Conchinin), Cinchonin und Cinchonidin versucht. Für letzteres fand Verf. die Aequivalentzahl 294,6. Verf. hat ferner geprüft, warum bei Ausführung der Methode die Chinaalkaloïde im Gegensatze zu anderen Basen, z. B. Pilocarpin, Morphin in wässeriger Schwefelsäure-Lösung ein anderes Resultat als in alkoholischer Lösung gaben, wenn sie mit Jodkalium und Kaliumjodat behandelt werden. Die Versuche liessen den Schluss zu, dass die dabei entstehenden Niederschläge bald eine grössere, bald geringere Menge von Acidperjodiden enthielten; die Menge Schwefelsäure aber, die hierzu gebraucht wird, entzieht sich der Reaction mit Jodkalium

*) Chem.-Ztg. 1890, 1346—52.

und Kaliumjodat, woraus wieder folgt, dass zu wenig Natriumthiosulfat verbraucht und deshalb die Alkaloïdmenge zu hoch gefunden werden muss. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass einer wässerigen Chininsulfat-Lösung, welche den zwei Jod-Verbindungen hinzugesetzt ist, ein wenig Schwefelsäure tropfenweise beigegeben werden kann, ohne einen Niederschlag zu veranlassen. Für Morphin, das sich ebenfalls nach diesem Verfahren am genauesten bei Gegenwart von Alkohol bestimmen lässt, wurde das Aequivalentgewicht 303 gefunden; bei Codeïn stimmten die Resultate mit der von Gerhardt und Anderson aufgestellten Formel $C_{18}H_{22}NO_3$ (Aeq.-Gew. = 299) überein. Beim Narkotin wurde anfangs eine zu grosse Jodmenge gefunden, jedoch stellten die Nachforschungen nach der Ursache dieser Fehlerquelle fest, dass dieselbe durch eine Dissociation des Sulfates bedingt ist. Kühlt man während des Titrirens auf — 5° C. ab, so findet die Dissociation nicht statt und das Resultat wird demnach richtig.

Bei der Untersuchung der Strychnosalkaloïde konnte Verf. die Ansicht F. Koefoed's bestätigen, dass das Handelsstrychnin eine Mischung zweier Alkaloïde von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2$ und $C_{22}H_{24}N_2O_2$ sei, da die von ihm gefundene Zahl 340 zwischen 334 und 348, den Zahlen für jene Formeln, liegt. Für Brucin muss eine alkoholreichere Lösung angewandt werden, um eine Ausscheidung der Perjodide in der an Wasser reichen Flüssigkeit zu verhindern; im Uebrigen war auch hier eine Bestätigung der Koefoed'schen Angaben constatirt worden, wonach die Handelswaare ein Gemisch zweier homologen Basen ist, und das reine Brucin die Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_2O_4$ besitzt.

Pilocarpin lässt sich auch in wässeriger Lösung genau bestimmen; die Resultate stimmen mit der von Harnack und Meyer angegebenen Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2$ überein. — Atropin ergab die Aequivalentzahlen 284 und 287, Hyoscyamin die Zahl 289,5. — Coffeïn und Theobromin, Harnstoff, Anilin, Pyridin, Chinolin liessen sich nicht nach dieser Methode bestimmen, ebenso stört bei Pflanzenauszügen der Gerbsäuregehalt und die Gegenwart anderer Verbindungen durch Verstellung des Endpunktes der Titration. Eine Methode, welche sich wenigstens zur Bestimmung der Gesammtalkaloïde in der Chinarinde wird verwenden lassen, ist die folgende: Die Alkaloïde werden mit 5 cc Ammoniak (spec. Gew. 0,96) und 100 cc Aether — eine Mischung, welche eine Contraction von 2 cc liefert — ausgeschüttelt. 50 cc des Auszuges werden eingedampft, der Rückstand in Zehntelnormalschwefelsäure und 20 cc Weingeist gelöst, letzterer wieder grösstentheils verdampft, mit 20 cc Wasser versetzt, nach dem Erkalten der harzige Rückstand entfernt und die Lösung, wie oben angegeben, bei Gegenwart von Alkohol weiter titrirt. Hierbei verfährt man derart, dass der in einem Erlenmeyer'schen Kolben befindlichen alkoholischen Flüssigkeit nach dem Zusatze der Jodsalze Zehntelnormal-Natriumthiosulfat-Lösung, bis nur ein wenig

Jod zurückbleibt, hinzugefügt, dann eine ca. 1 cm hohe Benzolschicht aufgeschichtet, das Ganze gut durchgeschüttelt und nun die Titration mit Hyposulfit zu Ende geführt wird. Man erkennt das Ende derselben an der Entfärbung der Benzolschicht. Schwefelkohlenstoff und Petroläther eignen sich hierzu weniger gut. Die Zahlen der Titrirmethode stimmen mit denen der gewichtsanalytischen befriedigend überein. — *Für Morphinbestimmungen im Opium* lässt sich das Verfahren in Verbindung mit dem Flückiger'schen anwenden. Nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol löst man das auskrystallisirte Morphin in 20 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure und titrirt, wie angeführt. Die Zahlen stimmen nicht genau mit der gewichtsanalytischen Bestimmung überein, weil bei letzterer das Morphin durch das Trocknen bei 100° etwas Wasser verliert. Bei „persischem Opium", bei dem sich ein unreines Morphin niederschlägt, eliminirt sich dieser Fehler bei dem Titrir-, aber nicht beim gewichtsanalytischen Verfahren.

Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten von O. Schweissinger und G. Sarnow*). Als Lösungsmittel für die Alkaloïde wird Chloroform benutzt, und um der Emulsionsbildung beim Schütteln vorzubeugen — was bekanntlich H. Beckurts durch Ausschütteln der alkoholisch-wässerigen Lösung mit Chloroform erzielte — wenden die Verfasser ein Gemisch von Chloroform und Aether an. Dieses Gemisch kann in verschiedenen Verhältnissen, und zwar schwerer und leichter als die auszuschüttelnde Extractlösung, angewendet werden. Je nachdem man in einem Scheidetrichter oder in einem Cylinder arbeiten will, wählt man das eine oder das andere Gemisch. Die Ausführung des Versuchs ist folgende: 2 g Extract werden in 8 cc Wasser gelöst, mit 2 cc Ammoniak versetzt und mit 40 cc eines Gemisches von 15 Theilen Chloroform und 25 Theilen Aether überschichtet, sehr stark durchgeschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Nach einer halben Stunde nimmt man 20 cc der klaren Chloroformschicht ab, verdunstet und titrirt mit $^1/_{100}$-Normalsäure unter Anwendung von Cochenille als Indikator. Ist das Gemisch schwerer als die Extractlösung, so lässt man aus dem Scheidetrichter 20 cc in ein genau graduirtes Fläschchen ab; auch kann man sich mit Vortheil eines kleinen, für diese Versuche von den Verfassern construirten Schüttelcylinders, der mit Ablasshahn versehen ist, bedienen. Wie die mitgetheilten Beleganalysen zeigen, ist die Methode brauchbar, sie gestattet, etwa innerhalb einer Stunde eine Alkaloïdbestimmung auszuführen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Alkaloïde in Extracta narcotica von L. van Itallie**). Anlässlich der Beurtheilung einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde in

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 771.
**) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chim. en Toxicol. 1890, 2, 209.

Extracta narcotica von Dieterich (Helfenberger Annalen 1889), worin dieser darauf hinweist, dass bei der Abdampfung des Chloroforms, welches die Alkaloïde in Auflösung enthält, diese eine Zersetzung erleiden (s. oben), hat Verfasser einige Untersuchungen angestellt. Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen in Betreff des Atropins nicht mit der Mittheilung von Dieterich überein, das Atropin erleidet bei der Abdampfung seiner Lösung in Chloroform keine Zersetzung. 20 mg Atropin z. B. wurden während einer Stunde gekocht mit 25 cc Chloroform, das Chloroform wurde abdestillirt und das zurückgebliebene Alkaloïd titrirt. Gefunden wurde 19,908 mg. 50 mg Atropin wurden in säurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung wurde behandelt mit Bleizuckerlösung und nachher mit verdünnter Schwefelsäure, darnach alkalisch gemacht und ausgeschüttelt mit Chloroform. Der Verdunstungsrückstand des Chloroforms wurde titrirt und gefunden 48,75 mg Alkaloïd. Die Resultate der Untersuchungen mit Aconitin stimmten mehr überein mit den Mittheilungen von Dieterich. Bei der Abdestillation des Chloroforms scheint dieses Alkaloïd eine theilweise Zersetzung zu erleiden.

Gleiche Resultate hat H. Beckurts*) in zahlreichen Versuchen erhalten.

Ueber die Bestimmung der Alkaloïde in Extractum Strychni von C. Guldensteeden Egeling**). Die Methode der Pharm. Nederl. Editio III zur Bestimmung der Alkaloïde in Extractum Strychni bietet einige Schwierigkeiten; das Filtriren und Auswaschen der Schwefelsäure haltenden Mischung geht sehr langsam, und die alkalisch gemachte Flüssigkeit giebt mit Chloroform eine Emulsion, woraus das Chloroform sich nur sehr langsam abscheidet. Die erste Schwierigkeit kann nach Verfasser leicht und vollkommen beseitigt werden dadurch, dass man die erkaltete Flüssigkeit mit 1 g Talk vermengt. Um das Ausschütteln mit Chloroform zu vermeiden, beabsichtigte Verfasser eine Methode zu finden, wobei er die Alkaloïde im Filtrate freimachen, dann zur Trockne eindampfen und mit Chloroform deplaciren konnte. Um die Alkaloïde freizumachen, darf man keinen Gebrauch machen von Kalk, da Beckurts gezeigt hat, dass Kalk, besonders bei höherer Temperatur, einen zersetzenden Einfluss auf die Strychnosalkaloïde ausübt. Auch Magnesiumoxyd scheint eine ähnliche Wirkung auf Strychnin und Brucin auszuüben. Ein Extract, welches nach des Verfassers Methode untersucht, 18,37 % Alkaloïde enthielt, lieferte, wenn Magnesiumoxyd gebraucht wurde, um die Alkaloïde frei zu machen, nur 16,4 %, und wenn man die Mischung mit Magnesiumoxyd 24 Stunden stehen liess, nur 14,65 %. Ammoniak konnte ebensowenig gebraucht werden, da beim Eindampfen die Alkaloïde auf das gebildete Ammoniumsulfat einwirken, wobei Strychninsulfat und Brucinsulfat

*) Apoth. Zeit. 1890, 5, 492.
**) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chim. en Toxik. 1890, 2, 242.

entsteht und das Ammoniak entweicht. Natriumcarbonat gab gute Resultate. Guldensteeden Egeling giebt nun die folgende Methode. 1 g des Extractes wird sorgfältig mit 10 g Wasser und 2 g verdünnter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren während einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach Erkaltung gemischt mit 1 g Talk; danach wird durch ein kleines Filter in einen Mörser abfiltrirt und das Filter so lange mit Wasser (± 40 cc) nachgewaschen, bis ein Tropfen mit Kaliumquecksilberjodid keine Trübung mehr giebt. Die Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat fast neutral gemacht, wofür ungefähr 4 cc (1 : 5) nöthig sind, eingedampft bis ungefähr 5 cc, hinzugefügt 0,5 g pulverisirtes Natriumcarbonat und endlich sorgfältig gemischt mit 5 g Calciumcarbonat. Die Mischung wird auf dem Wasserbade getrocknet, der Rückstand zerrieben und in einem Deplacirröhrchen mit Chloroform deplacirt, bis ein Tropfen nach Verdunstung keinen Rest zurücklässt. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

E. Jahns*) berichtet über die *Alkaloïde der Arecanuss.* Schon früher**) hat Jahns über zwei Alkaloïde der Arecanuss, das Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, und das Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$ Mittheilungen gemacht und dabei eines dritten amorphen, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslichen Alkaloïds Erwähnung gethan. Die Verarbeitung einer grösseren Menge Arecanüsse lieferte nun auch diese dritte Base in zur Untersuchung hinreichender Menge, wobei sich dieselbe als Cholin herausstellte, welches ja in fetthaltigen Samen selten fehlt. Erhitzt man das Arecolin, welches eine flüssige, stark alkalisch reagirende, unzersetzt flüchtige Base darstellt, mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160°, oder mit überschüssigem Barytwasser, so erhält man unter Abspaltung von Chlormethyl bezw. von Methylalkohol eine neue Verbindung, das Arecaïdin, $C_8H_{13}NO_2 + HCl = C_7H_{11}NO_2 + CH_3Cl$. Das Arecaïdin krystallisirt in farblosen, vier- und sechsseitigen Tafeln der Formel $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$. Es schmilzt bei 222 bis 223° und ist isomer mit dem Arecaïn (Schmelzpunkt 213 bis 214°). Es gelang auch, das Arecaïdin durch Methylirung zurückzuverwandeln in das Arecolin, indem es fein zerrieben und mit Methylalkohol übergossen und dann trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Der so erhaltene Methyläther des Arecaïdins war völlig identisch mit dem natürlichen Arecolin.

Untersuchung über die Darstellung und die Eigenschaften des Aricins von H. Moissan und Ed. Landrin***). Autoren hatten Gelegenheit, 2 kg Aricin darzustellen aus gerollter, aussen grauer, innen röthlicher Cuscorinde; sie fanden in derselben 3 bis 3,5 % Aricin, während Hesse nur einen Gehalt von 0,62 % angiebt.

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2972.
**) Arch. d. Pharm. 1889, 273.
***) Compt. rend. 1889, CX, No. 9.

Chinin sowie Cinchonin enthielt die von den Autoren untersuchte Rinde nicht. Zur Darstellung des Alkaloïdes wurden 1 kg grobgepulverter Rinde mit 100 g Kalk und 100 g Natronlauge (40°) gemischt und unvollständig im Wasserbade getrocknet. Hierauf wurde die Masse 1/2 Stunde mit 4 Liter Aether gut durchgerührt, letzterer dekantirt, mit 100 cc 1/10-Schwefelsäure und 60 cc Wasser gemischt. Bald schied sich Aricinsulfat in käsigen, gelblichen Massen ab. Zur vollständigen Erschöpfung der Rinde bedurfte es sechsmaliger Extraction derselben mit Aether. Zur Reinigung des Aricins wurden je 150 g des Sulfates in 5 Liter kochenden Wassers gelöst und mit Ammoniak bis zur vollständigen Fällung der Base versetzt. Die gefällte, warm viskose, kalt zerreibliche, 115 g betragende Masse wurde mit kochendem Alkohol behandelt, und zwar gaben je 200 g des Rohproductes mit je 2 Liter Alkohol behandelt je 120 g krystallisirten Alkaloïdes. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Alkaloïd führte bei der Elementaranalyse zur Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$, welche bereits von Gerhardt aufgestellt und von O. Hesse bestätigt worden war. Das Alkaloïd ist unlöslich in Wasser, löslich zu 1 % in Alkohol von 90°, zu 9 % in kochendem Alkohol, löslich zu 3 % in Aether; es schmilzt bei 188 bis 189°. Die alkoholische Lösung zeigt ein Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -58° 18'$; in ätherischer Lösung $(\alpha)_D = -92° 30'$. Die salzsaure Verbindung, welche bisher für inaktiv gehalten wurde, besitzt nach Angabe der Autoren in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = +14° 30'$. Schmelzpunkt und Drehungsvermögen des Aricins sind daher andere als bei Cusconin, welches dem Aricin isomer ist. Endlich gelang es den Autoren, ihr Alkaloïd mit dem von Pelletier dargestellten zu identifiziren. Nachzutragen ist, dass die Autoren aus der klaren ätherischen Flüssigkeit, nach Abscheidung des Aricins als Sulfat, noch ein durch Natronlauge fällbares nicht krystallisirbares Alkaloïd isolirten, über welches dieselben später einmal zu berichten gedenken.

Ueber Berberin und Hydroberberin von Rudolf Gaze*). I. *Berberin.* Die Reindarstellung des Berberins bewirkte Verfasser sowohl aus dem Aceton-Berberin, wie auch aus dem Berberinsulfat. Zur Darstellung des Aceton-Berberins wurden 50 g krystallisirtes Berberinsulfat mit 1000 g Wasser und 500 g Aceton bis zur Lösung erhitzt und die heisse filtrirte Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das aus der Mischung sich zunächst in Form öliger Tropfen ausscheidende Aceton-Berberin erstarrt allmälig krystallinisch und wird nach 12stündigem Stehen gesammelt, vollständig ausgewaschen und schliesslich getrocknet; 50 g Berberinsulfat lieferten hierbei 44 g Aceton-Berberin in Form eines citronengelben krystallinischen Pulvers von der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$. Da dasselbe durch verdünnte Säuren glatt in Berberinsalze und Aceton zerlegt wird, so

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 604.

bietet das Aceton-Berberin ein willkommenes Ausgangsmaterial für Berberinsalze. Um reines *Berberin* aus *Aceton-Berberin* zu gewinnen, wurden 2 g desselben mit 50 cc absolutem Alkohol und 5 cc Chloroform 12 St. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, darauf etwas eingeengt und der Kolben 24 Stunden der Ruhe überlassen; die nach dieser Zeit reichliche graubraune krystallinische Ausscheidung wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und so das Berberin in gut ausgebildeten zu Büscheln vereinten Nadeln von gelbbrauner Farbe rein erhalten.

Entgegen der Angabe von Schreiber*), dass das Berberin sich, der Luft und dem Licht ausgesetzt, dunkler färbt unter Aufnahme von CO_2, stellte Verfasser für das Berberin aus Aceton-Berberin fest, dass es an der Luft und dem Lichte weder CO_2 aufnimmt, noch sich dunkler färbt. Bezüglich des Wassergehaltes ermittelte Verfasser, dass das reine Berberin mit 6 H_2O krystallisirt, beim Trocknen zwischen Fliesspapier entweicht $^1/_2$ H_2O; sowohl beim vorsichtigen Trocknen bei 100°, als auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade im H-strome und bei sehr langem Aufbewahren über H_2SO_4 entweichen 4 H_2O. Der Smp. war nicht zu bestimmen, über 150° färbt es sich dunkel. Das aus der Base hergestellte salzsaure Salz entsprach den von C. Schilbach**) gemachten Angaben ($C_{20}H_{17}NO_4 . HCl + 4 H_2O$). Die Base lieferte ein Hydroberberin das denselben Smp. (166,5°) zeigte, wie das aus käuflichem Berberinsulfat erhaltene.

Die Darstellung des *Berberins* aus *Berberinsulfat* wurde unter Anlehnung an das Fleitmann'sche Verfahren (nach Versuchen von Ch. F. Stubbe) bewirkt durch Lösen von reinem Berberin-Sulfat (aus Aceton-Berberin) in heissem Wasser, Ausfällen der H_2SO_4 durch Barytwasser, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit CO_2 unter Erwärmen zur Entfernung des überschüssigen Baryts. Die Lösung wurde bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen eingedampft und über Aetzkalk krystallisiren gelassen. Es schieden sich kleine rothbraune Krystalle aus, die CO_2-haltig waren, weshalb nach dem Trocknen bei 100° im H-strom in wenig CO_2-freiem Wasser gelöst und die Lösung wiederum über Aetzkalk zur Krystallisation gebracht wurde. Das so gewonnene reine Berberin krystallisirt in rothgelben kleinen Nadeln, die dunkler gefärbt sind, wie die aus Aceton-Berberin erhaltenen. Von diesem unterscheidet sich das Berberin aus Sulfat noch dadurch, dass es an feuchter Luft CO_2, je nach den Umständen in wechselnder Menge aufnimmt; ferner giebt die Base bei 100° ihr ganzes Krystallwasser (6 Mol.) ab und schmilzt bei 145°.

Behandelt man eine wässerige Berberinsulfatlösung mit Brom (in Form von Bromwasser) im Ueberschuss, so bildet sich ein gelber amorpher Niederschlag, der sich nach und nach dunkler färbt und schliesslich eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Der

*) Inaug.-Dissert. Marburg 1888.
**) Arch. d. Pharm. 1887, 164.

Niederschlag besteht aus bromwasserstoffsaurem Berberintetrabromid, das beim Behandeln mit kaltem Weingeist 2 At. Br abgiebt, während die anderen beiden Atome Br beim Erwärmen mit Weingeist austreten. Das Brom wirkt also nur addirend auf Berberinsulfat ein und zwar scheinen 2 At. Br etwas fester gebunden zu sein.

Verfasser versuchte unter den von E. Schmidt*) für die Darstellung von Chloroformberberin angegebenen Bedingungen Bromoformberberin zu erhalten. Aus den diesbezügl. Versuchen ergiebt sich, dass das Berberin sehr wahrscheinlich mit Bromoform eine lockere Verbindung, das Bromoform-Berberin, bildet, die aber durch die zur Lösung benutzten Mittel zerlegt wird, indem sich Berberinhydrobromid bildet. Durch Chloroform wird das Bromoform glatt abgespalten unter Bildung von Chloroform-Berberin. Dichloroform-Berberin ($C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3 + CHCl_3$) wird (nach H. Schreiber) durch Lösung von Chloroform-Berberin in Chloroform unter Erwärmen und Ueberschichten der heissen Lösung mit Alkohol erhalten. Das Dichloroform-Berberin scheidet sich rasch in langen prismatischen Krystallen, die häufig zu Rosetten vereinigt sind aus, und lässt sich durch Auslesen leicht von den triklinen Krystallen des Chloroformberberins, das sich überdies langsamer ausscheidet, trennen. Das Dichloroformberberin färbt sich ebenso wie das Monochloroformberberin am Licht dunkler und erleidet beim Erwärmen auf 100° Zersetzung unter Abgabe von $CHCl_3$, so dass das zweite Mol. $CHCl_3$ als Krystallwasser anzusprechen ist.

Alkohol-Berberin ($C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5OH$) wird (nach H. Schreiber) erhalten, wenn man frisch gefälltes Berberin (durch Natronlauge) nach und nach mit 200 cc Aether unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol ausschüttelt. In der Winterkälte scheiden sich aus dieser hellgelb gefärbten Lösung harte halbkugelige, gelbe strahlig gruppirte Massen aus, die sich unzersetzt nicht umkrystallisiren lassen. Durch H_2O wird die Verbindung in Berberin und Weingeist gespalten.

Ch. F. Stubbe**) hat das Verhalten von frisch gefälltem Berberin (aus Berberinsulfat und Natronlauge) gegen Aethylenbromid, Aethylenchlorid und Jodäthyl studirt. Beim Einwirken von Aethylenbromid auf Berberin wird nicht Berberinaethylenbromid, sondern Berberinhydrobromid gebildet; auch bei der Einwirkung von Aethylenchlorid entsteht gleichfalls nur Berberinhydrochlorid, mit Aethyljodid giebt das Berberin dagegen ein Additionsproduct, das Berberinäthyljodid ($C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5J$), das sich aus verdünntem Weingeist in gelbrothen nadelförmigen Krystallen abscheidet.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin haben schon Henry Boeringer und Schreiber studirt und Berberinäthyl-

---

*) Arch. d. Pharm. 1887, Febr. 2.
**) Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

jodid erhalten, während Perrins und Jörgens, sowie Court Berberinhydrojodid erhielten. Ch. F. Stubbe hat die Einwirkung von Jodäthyl und Jodamyl wieder aufgenommen, um das Berberin als tertiäre Base zweifellos zu charakterisiren und erhielt Reactionsproducte, die als Berberinäthyljodid und Berberinamyljodid erkannt wurden. Zur Ueberführung der Jodide in die freien Basen wurde die Lösung der Jodide in verdünntem Weingeist mit feuchtem Silberoxyd digerirt und nach dem Filtriren über Aetzkalk verdunstet. Es resultirten kleine gelbe Krystalle, die zwar die freie Base darstellten, aber CO_2haltig waren.

Auf Veranlassung von E. Schmidt hat Verfasser die Einwirkung von Schwefelammonium auf reines Berberin und Berberinsulfat nochmals studirt; er erhielt unter der von E. Schmidt angegebenen Bedingung ein Berberinpentasulfid bei Anwendung eines gelben Schwefelammons, während ein solches von braungelber Farbe ein Berberinhexasulfid liefert.

II. *Hydroberberin.* H. Schreiber hat bei Versuchen, aus dem Hydroberberinäthyljodid durch Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd die Ammoniumbase herzustellen, das saure Carbonat derselben ($C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5H_2CO_3 + 5H_2O$) erhalten. Verfasser hat deshalb die Versuche wiederholt und das Ausgangsmaterial (Hydroberberin) nach den Angaben von Hlasiwetz und Gilen dargestellt. Die Resultate, die Verfasser bei der Ueberführung des Hydroberberins in Berberin durch alkohol. Jodlösung erhielt, weichen von den bezügl. Versuchen Sasses ab. Der Grund hiervon ist der, dass das zu den Versuchen angewandte Hydroberberin Methylhydroberberin in geringen Mengen enthielt, das sich durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Ueberschichten der Lösung mit Weingeist in flachen farblosen Blättchen, die weniger lichtempfindlich wie das Hydroberberin sind, ausscheidet. Die Methylammoniumbase des Hydroberberins erhielt Verfasser aus dem Hydroberberinmethyljodid, das durch Erhitzen von Hydroberberin mit Jodmethyl im Ueberschuss in einer Druckflasche erhalten wurde. Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt bildet der Körper gelblich-weisse Krystalle, löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in verdünntem, schwerer in reinem Alkohol, die Lösungen schmecken unangenehm bitter. Der Smp. liegt bei 228—235°, die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4CH_3J + H_2O$, die mit den Angaben von Schreiber im Einklang steht. Von den Salzen dieser Base stellte Verfasser dar und analysirte das Hydrochlorid $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3Cl + 3H_2O$, das Nitrat $C_{20}H_{21}NO_4CH_3 . HNO_3 + H_2O$, das Goldchloriddoppelsalz (Smp. 198—199°) $C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl . AuCl_3$, das Platinchloriddoppelsalz $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl)_2PtCl_4$. Wässerige Kalilauge wirkt auf das Hydroberberinmethyljodid nicht ein, doch zeigt die durch Umkrystallisiren wieder erhaltene Base einen anderen Smp. (219—225°). Die Methylammoniumbase des Hydroberberinmethyljodids erhielt Verfasser durch Lösen des Jodids in 50%igem Weingeist in der Wärme und Behandeln mit feuchten Silberoxyd,

Eindunsten des Filtrats bei niederer Temperatur und Krystallisirenlassen über Chlorcalcium. Die rohe Ammoniumbase ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und scheidet sich daraus zwar krystallinisch, aber unter beträchtlicher Aufnahme von CO_2 ab. Frei von CO_2 wurde die Verbindung erhalten beim Lösen des Rohproductes in Aceton in der Wärme und Ueberschichten dieser Lösung, wenn sich auf der Oberfläche ein Salzhäutchen gebildet hat, mit Aceton. Der nach mehrstündigem Stehen erhaltene Niederschlag wurde gesammelt, mit Aceton ausgewaschen und nach dem schnellen Trocknen zwischen Fliesspapier über Aetzkalk aufbewahrt. Die Methylammoniumbase stellt ein krystallinisches, schwach gefärbtes, CO_2freies Pulver (Smp. 162—164°) dar, das an der Luft aufbewahrt rasch CO_2 aufnimmt, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4CH_3OH + 4 H_2O$. Beim Trocknen der Base im H-strom entweicht nicht nur das Krystallwasser, sondern auch Constitutioswasser und es bleibt ein Körper zurück, der heiss in Weingeist und Chloroform gelöst auf Zusatz von Aether in feinen farblosen Nadeln sich ausscheidet (Smp. 224—226), an der Luft keine CO_2 aufnimmt und durch Einwirkung von Licht blassrosa gefärbt wird, die Analyse gab Zahlen, die für ein Methylhydroberberin ($C_{21}H_{23}NO_4 + 2 H_2O$) stimmen. Das Hydroberberinäthyljodid wurde analog dem Methyljodid erhalten, die Verbindung krystallisirt in Uebereinstimmung mit den Angaben Schreiber's mit 1 H_2O ($C_2OH_{21}NO_4C_2H_5J + H_2O$). Von den Salzen dieser Base wurden dargestellt und analysirt das Aethylchlorid ($2 C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$) + 5 H_2O; das Nitrat $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5J . HNO_3 + H_2O$; das Goldchlorid- und Platinchloriddoppelsalz. Die Methylammoniumbase des Hydroberberins wurde analog der Methylammoniumbase des Berberins erhalten; sie stellt ein farbloses sehr bitter schmeckendes Pulver (Smp. 158—161°) dar von der Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5OH + 4 H_2O$. Analog der Methylammoniumbase geht auch die Methylammoniumbase des Hydroberberins beim Trocknen unter Wasserabgabe in Aethylhydroberberin (Smp. 233—235°) über; farblose Krystalle, die sich im Licht blassrosa färben. Das Verhalten des Hydroberberins, der eben besprochenen Ammoniumbasen sowie des Methyl- bezw. Aethyl-Hydroberberins Alkaloïdreagentien gegenüber findet sich in beistehender Tabelle zusammengestellt. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylhydroberberin erhielt Verfasser nicht das gewünschte Aethylhydroberberinäthyljodid, sondern Hydroberberinäthyljodid. Die Einwirkung von Brom auf Hydroberberin, bei welcher Schreiber ein bromwasserstoffs. Hydroberberindibromid erhalten hatte, führte Verfasser unter Anlehnung an Lodter und Bamberger in der Weise aus, dass das Hydroberberin in möglichst wenig $CHCl_3$ gelöst wurde, zu dieser (durch eine Kältemischung gekühlten) Lösung wurde nach und nach (ebenfalls gekühlt) Brom (in Chloroform gelöst) gesetzt, bis ein deutlich wahrnehmbarer Bromgeruch in der Reactionsflüssigkeit auftrat. Die ganze Masse erstarrte breiartig und nach

Reagens	Hydro-berberin.	Methyl-ammonium-base	Methyl-hydro-berberin	Aethyl-ammonium-base	Aethyl-hydro-berberin
Schwefsäure	gelb	bräunlich-gelb	violett in grün über-gehend	schnell ver-schwindende Rosafärbung, bräunlich-gelb	schön violett
Salpeter-säure	bräunlich-gelb	bräunlich-gelb in röth-lich-braun übergehend	schwach gelb, in gelb übergehend	bräunlich-gelb in roth-braun über-gehend	schnell verschwin-dende Rosa-färbung, rothbraun
Erdmann's Reagens	gelb	hräunlich-gelb	violett, bald verschwin-dend, bräun-lich-gelb	schwach rosa, schnell in bräunlich-gelb über-gehend	schön violett
Froehde's Reagens	grün	grün, schmutzig grün	violett, in schön dunkelgrün übergehend	grün, schmutzig grün	schön vioiett
Vanadin-schwefel-säure	braungelb, braun	dunkelgrün	violett, in schmutzig-grün über-geheud	dunkelgrün	schön violett
Froehde's Reagens + Molybd. Ammon	wieFroehde, von den Rändern her in pracht-voll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rän-dern her in prachtvoll Blau über-gehend	wie Froehde, von den Rän-dern her in prachtvoll Blau über-gehend	wie Froehde, von den Rän-dern her in prachtvoll Blau über-gehend	wie Froehda, von den Rän-dern her in prachtvoll Blau über-gehend

dem Sammeln wurde schliesslich ein röthlich gelbes Pulver erhalten, das reichlich Brom abdunstete; durch Behandeln des Perbromids mit Chloroform hinterbleibt ein bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid als unbeständiger amorpher Körper. Es ist nicht klar ersichtlich, ob sich dieses Bromid vom Berberin oder dem Hydroberberin ableitet. Auch das Verhalten des Perbromids des Hydroberberins gegen alkohol. Kalilauge giebt vorläufig keinen Aufschluss darüber, ob bei der Einwirkung von Brom auf Hydroberberin dieses in Berberin umgewandelt wird.

F. Selle*) berichtet in Anschluss an frühere Arbeiten von E. Schmidt *über die Alkaloïde von Chelidoniummajus.*

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 441.

Er giebt Kenntniss von drei neuen Basen, die ausser Chelidonin und Chelerythrin in der Wurzel und dem Kraut von Chelidonium majus enthalten sind. Als Ausgangsmaterial dienten Rohalkaloïde, die von E. Merck nach Abscheidung der zuerst genannten aus den Mutterlaugen gewonnen wurden.

β-Homochelidonin wurde rein erhalten durch mehrmaliges Umkrystallisiren der rohen Base aus Essigäther; der Mutterlauge, die noch eine in Form von halbkugeligen Warzen sich ausscheidende Base enthielt, wurden noch weitere Mengen des β-Homochelidonins durch Ueberführen der Alkaloïde in die salzsauren Salze, Zerlegen dieser durch Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Der aus der Chloroformausschüttelung erhaltene Rückstand lieferte beim Behandeln mit Essigäther gleichfalls reine Krystalle von β-Homochelidonin. Es stellt farblose anscheinend monokline Krystalle (Smp. 159°) dar, ist leicht löslich in Chloroform und Essigäther, schwerer in Weingeist und Aether. Die Analyse führte zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_5$. Von den Salzen des β-Homochelidonins sind dargestellt und analysirt: das salzsaure Salz, die Platinchlorid- und Goldchloridverbindung. Das β-Homochelidonin enthält zwei Methoxylgruppen und unterscheidet sich vom Chelidonin durch einen Mehrgehalt an CH_2. In physiologischer Hinsicht wirkt es ebenso wie das Chelidonin.

α-Homochelidonin. Das Rohalkaloïd wurde im Dampfbade mit schwefelsäurehaltigem Wasser in Lösung gebracht, das Filtrat mit NH_3 übersättigt und die ausgeschiedenen Basen gesammelt; die alkalische Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroformrückstand mit Essigäther behandelt, wobei β-Homochelidonin erhalten wurde. Zur Reinigung der durch NH_3 gefällten Basen wurden dieselben mit salzsäurehaltigem Alkohol behandelt, wobei Chelidonin abgeschieden wurde. Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Alkohols eingedampft, filtrirt und mit NH_3 gefällt, und die alkalische Flüssigkeit nach dem Trennen vom Niederschlage mit Choroform ausgeschüttelt, wodurch noch weitere Mengen von β-Homochelidonin erhalten wurden. Der durch NH_3 aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle zum Entfernen des Harzes mit Aether behandelt und schliesslich das so gereinigte Alkaloïd aus Essigäther umkrystallisirt. Das α-Homochelidonin ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Essigäther und Alkohol, sehr schwer in Aether. Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen die Base leicht; ihr Smp. liegt bei 182°, die Analyse führt zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_5$. Von den Salzen des α-Homochelidonins sind dargestellt und analysirt das Platinchloriddoppelsalz, das Goldchloriddoppelsalz und das Hydrochlorid.

Zur Gewinnung des *dritten Alkaloïdes,* das mit dem von O. Hesse aus dem *Opium* isolirten *Protopin* und auch mit dem von Eyckman aus *Macleya cordata* dargestellten *Macleyin*

eine grosse Aehnlichkeit hat, wurde das Rohalkaloïd in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nach mehrtägigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle des salzsauren Protopins von der Mutterlauge getrennt, durch Kochen mit Wasser gelöst und in NH_3 haltiges Wasser filtrirt. Die Mutterlauge des salzsauren Salzes wurde gleichfalls mit NH_3 behandelt und der hieraus erhaltene Niederschlag nebst dem vorhin erwähnten durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Sulfate in heissem Wasser gelöst, das Sulfat durch NH_3 zerlegt und die Base nach dem Sammeln und Trocknen aus einem Gemisch von viel Chloroform und wenig Essigäther krystallisirt erhalten; ihr Smp. liegt bei 207°, die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{17}NO_5$, die Verfasser aber für noch nicht genügend sicher erachtet. In beistehender Tabelle ist das Verhalten des α- und β-Homochelidonins sowie des Protopins Reagentien gegenüber zusammengestellt:

(Siehe die Tabelle auf Seite 417.)

Zur quantitativen *Chininbestimmung* in Mixturen empfehlen Seaton u. Richmond*), 25 cc der Flüssigkeit mit je 2 Tropfen einer Lösung von Methylorange (0,25:1000) und Phenolphtaleïn (0,5:1 L 50% Alkohols) zu versetzen und mit Barytwasser die freie Säure zu neutralisiren, was an dem Uebergang der rothen in eine braune Farbe erkenntlich ist. Man setzt nun die Titration bis zur Rothfärbung des Phenolphtaleïns fort. Die Differenz beider Titrationen mit 0,6218 multiplicirt, giebt die in 25 cc enthaltene Menge Chininsulfat.

Ueber Chininfabrikation in Indien. Karl Mohr**) bespricht ein Verfahren von Wood und Gammie (den sogenannten neuen Oelprocess), welches gestattet, an Ort und Stelle die Alkaloïde nach einem sehr einfachen und billigen Verfahren aus den Chinarinden auf kaltem Wege abzuscheiden, und das den Erfolg haben dürfte, die Preise der Chinaalkaloïde, namentlich des Chinins, auf die Dauer unter der Rate zu halten, die bisher für normal gegolten hat. Wood fand in dem rohen Amylalkohol, dem Fuselöl, ein sehr wohlfeiles Lösungsmittel, geeignet, der Rinde den Gehalt an Alkaloïden zu entziehen. Im weiteren Verlaufe seiner Versuche fand Wood, dass von den Mineralölen sich nur die Paraffinöle, aus Braunkohle oder bituminösem Schiefer gewonnen, eignen, den Chinarinden die Alkaloïde zu entziehen, während die ähnlichen Producte aus dem amerikanischen Petroleum sich völlig unbrauchbar für diesen Zweck erwiesen. Ein sehr gutes Resultat wurde mit Gemischen aus Fuselöl und Paraffinölen erhalten; der Amylalkohol dient hierbei als Lösungsmittel für die Alkaloïde, während durch die Gegenwart des Mineralöles die Aufnahme von Unreinigkeiten verhindert wird. Dieses Ergebniss war um so wichtiger, als sich zu diesen Versuchen das Kerosenöl aus amerikanischem

*) Analyst. 1890, 42.
**) Pharm. Rundschau 1890, 8, 134.

	α-Homochelidonin	β-Homochelidonin	Protopin (?)
Schmelzpunkt	182°	159	207
Formel	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	$C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_3$	

Löslichkeitsverhältnisse der reinen Base.

Aether	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Essigäther	mässig leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alkohol	mässig leicht löslich	mässig leicht löslich	schwer löslich
Chloroform	leicht löslich, Lösung reagirt sehr schwach alkalisch	leicht löslich, stark alkalische Reaction	mässig leicht löslich, alkalische Reaction

Löslichkeitsverhältnisse der Base in Säuren.

Essigsäure	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Salzsäure	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Salpetersäure	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich
Schwefelsäure	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich

Alkaloïdreactionen.

Schwefelsäure	ohne Färbung gelöst	sofort schön violett	blauviolett, schmutzig-violett, grün
Salpetersäure	gelb	gelb	gelb
Erdmann'sches Reagens	röthlich-gelb	gelblich, rasch in schön violett übergehend, sehr best. blauviolett, schmutzig-violett	grün } vorübergehend violett } kornblumenblau, schmutzig-blau, schön grün
Froehde's Reagens	schmutzig braungrün, gelbbraun	gelb-violett, } vorübergehend grün } blau vom Rande her d. g. Masse durchzhd. sehr best. blaugrün, intens. moosgrün, sehr best.	violett } vorübergehend grün } tief blau, schön grün
Vanadin-Schwefelsäure	röthlich-gelb	gelb-violett } schnell schmutz.-grün } intens. blau, lange Zeit blaugrün, schön grün	violett } grün } schnell blaugrün } intens. blau, läng. Zeit
Ammoniak	Fällung	keine Fällung	zum Theil gefällt

Petroleum eben so gut verwenden lässt, wie andere Mineralöle. Gammie gebührt das Verdienst, die Wood'schen Versuche für den Grossbetrieb dienstbar gemacht zu haben, und unter den seither von ihm eingeführten Verbesserungen (besonders der mechanischen Hilfsmittel) werden in der Fabrik zu Mungpoo wöchentlich 4 bis 5000 Pfund Rinde auf schwefelsaures Chinin verarbeitet.

J. E. de Vrij*) empfiehlt *die Chromatmethode zur Prüfung des Chininsulfats,* wie folgt, vorzunehmen: Man löst 1 g Chininsulfat in 40 g Wasser bei Siedetemperatur, fügt 6 cc 10%iger neutraler Kaliumchromatlösung hinzu und lässt erkalten. Das Filtrat vom abgeschiedenen Chininchromat wird nun mit einigen Tropfen einer 10%igen Natronlauge versetzt; enthält das Chininsulfat mehr als 8% Cinchonidinsulfat, so trübt sich die Flüssigkeit fast sofort bei gewöhnlicher Temperatur; sind weniger als 8% vorhanden, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur erst spät Trübung ein; beim Erwärmen im Wasserbade jedoch trübt sich die Flüssigkeit mehr oder weniger, je nach der Menge des vorhandenen Cinchonidins. Autor beweist ferner auf Grund von Experimenten, dass die Chromatprobe sehr wohl geeignet ist zum Nachweis selbst von nur 1% Cinchonidin im Sulfat und den anderen löslichen Chininsalzen.

H. van Gelder**) hat die Prüfungsmethode des Chinins auf fremde Chinabasen von de Vrij und die Methode der Pharmacopoea Nederlandica ed. III (eine modificirte Kerner'sche Methode) einer kritischen Untersuchung unterzogen. Er giebt, obgleich er die Richtigkeit der Kerner'schen Methode anerkennt, der Methode von de Vrij den Vorzug, da diese Methode nicht die fortwährende Vorsicht und das genaue Achtgeben auf die Menge und die Stärke der Reaction erfordert, wodurch die Methode der Pharmakopöe so sehr zeitraubend wird. Aus den Untersuchungen des Verfassers erhellt: 1. dass durch die Chromatprobe 1% Cinchonidinsulfat mit Sicherheit erkannt werden kann; 2. dass die Art, wie der Niederschlag entsteht, annähernd die Menge des zugesetzten Cinchonidinsulfats erkennen lässt; 3. dass die Chromatprobe auch bei der Prüfung von Chininhydrochlorid und -hydrobromid angewendet werden kann. Verfasser stellte schon früher einige Untersuchungen über die Methode von Hirschsohn an und schliesst daraus, dass die Methode für eine qualitative Prüfung sehr bequem ist, und dass sie uns selbst in den Stand setzt, die Menge der Beimischungen einigermaassen zu bestimmen.

Zur Unterscheidung des reinen Chininsulfats vom gewöhnlichen Handelschininsulfat von E. Hirschsohn***). Versetzt man die Chloroformauszüge der verschiedenen Chinaalkaloïde mit Petroläther (spec. Gewicht 0,680), so entstehen, je nach dem vorhandenen Alkaloïd, Trübungen oder Fällungen. Versuche, die mit verschie-

*) Journ. de Pharm. d'Anvers 1890, Januarheft.
**) Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chemie en Toxicol. 1890, 12, 373; 1891, 1, 13.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 1.

denen Mischungen von Chloroform mit Petroläther angestellt wurden, ergaben Resultate, welche in folgender Tabelle aufgeführt sind. Die verwendeten Chininsulfate waren vollkommen rein, die übrigen Chinaalkaloïde stammten aus den verschiedensten Jahren und Fabriken. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 0,2 g des entsprechenden Alkaloïdsalzes mit 5 cc der Chloroform-Petroläthermischung übergossen, gut durchgeschüttelt und sofort abfiltrirt wurde. Das erhaltene, vollkommen klare — bei

	Chloroform versetzt mit Petroläther nach Volumen					
	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
Chemisch reines Chininsulfat 3 Muster	schwache Opalescenz	klar				
Cinchoninsulfat Fabrik A		Trübung nach einig. Minut. Abscheidung	Trübung schwächer	deutliche Opalescenz	klar	
Cinchoninsulfat Fabrik B		Trübung	Opalescenz	klar		
Chinidinsulfat A		starke Trübung Flocken	trübe	deutliche Opalescenz	sehr schwache Opalescenz	klar
Chinidinsulfat B		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso
Chinidinsulfat C		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso
Chinidinsulfat D		ebenso	ebenso	ebenso	klar	
Cinchonidinsulfat A		Niederschlag	Trübung	starke Opalescenz	schwache Opalescenz	klar
Cinchonidinsulfat B		Trübung u. Flocken	Trübung	schwache Opalescenz	klar	
Cinchonidinsulfat C		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	
Cinchonidinsulfat D		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	
Cinchonidinsulfat E		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	

Cinchonidinsulfat wird das Filtrat beim Stehen trübe — Filtrat wurde hierauf mit dem dreifachen Volum Petroläther versetzt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, gibt ein mit 30 Volumproc. Petroläther versetztes Chloroform mit reinem Chininsulfat einen Auszug, der auf Zusatz von Petroläther vollkommen klar bleibt, während alle übrigen Chinaalkaloïdsulfate hierbei Trübungen oder Niederschläge geben. Dass die verschiedenen Proben der übrigen Alkaloïde sich nicht ganz gleich gegen eine mit mehr Petroläther versetzte Mischung verhalten, kann zum Theil davon herrühren, dass einige ihr Krystallwasser vollkommen verloren hatten oder dass sie nicht ganz rein waren. Versuche, die mit selbst angefertigten Mischungen des reinen Chininsulfats mit den anderen Sulfaten der Chinaalkaloïde angestellt wurden, ergaben, dass noch 0,1% der fremden Alkaloïde mit einem aus 30 Vol. Petroläther und 70 Vol. Chloroform bestehenden Gemisch Auszüge gaben, die auf Zusatz des drei- bis vierfachen Vol. Petroläther Trübungen und Niederschläge entstehen liessen.

Bestimmung des Chinins im Chinintannat von Sigmund Neumann*). Man wägt 2 g zerriebenes Chinintannat in einen mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Cylinder von etwa 300 cc, der bereits mit 20 bis 25 cc Kalilauge vom spec. Gewicht 1,240 beschickt war, und schüttelt gut durch. Dann verdünnt man auf 60 bis 80 cc, setzt 100 cc Aether hinzu und schüttelt gut durch. Nachdem sich die farblose Aetherschicht und die von der Gerbsäure gebräunte Kalilauge völlig gesondert haben, misst man mittels der Pipette rasch 50 cc Aether ab und bringt denselben in ein gewogenes Becherglas. Man lässt den Aether bei 50 bis 60 g verdunsten, trocknet bei 100° und wägt. Die gefundenen Centigramme geben direct die Procentzahl des im Chinintannat vorhandenen Chinins.

Untersuchungen über das Cinchonamin von Arnaud**). Das Cinchonamin ist von Arnaud in Cuprearinden entdeckt worden, welche nach Triana von Remijia Purdieana stammen. Es ist in diesen Rinden neben Cinchonin enthalten. Chinin findet sich nicht in denselben, wohl aber konnte Hesse in den Rückständen von der Cinchonamindarstellung mehrere dem Cusconin ähnliche Basen in kleiner Menge auffinden. Das Cinchonamin besitzt toxische Eigenschaften; 0,005 bis 0,01 g tödteten einen Frosch, 0,1 bis 0,12 g ein Kaninchen, 0,3 bis 0,35 g einen Hund von 14 kg Gewicht. Es besitzt eine ziemlich starke gährungswidrige Wirkung. Zur Darstellung des Cinchonamins benutzte der Verfasser folgende Methode, welche sich vor den früher von ihm und von Hesse angegebenen durch grössere Bequemlichkeit bei Verarbeitung grösserer Rindenmengen auszeichnet. Die grob gepulverten Rinden werden in der Hitze mit schwefelsaurem Wasser erschöpft, aus den dunkelbraun gefärbten Auszügen die Alkaloïde

---

*) Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, 28, 663.
**) Annal. Chim. Phys. 1890, 19, 93.

mit Ammoniak gefällt, auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Gypsplatten getrocknet. Dann wird der Niederschlag mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher Alkaloïde und harzartige Farbstoffe löst. Die erkalteten alkoholischen Flüssigkeiten werden mit soviel Salpetersäure versetzt, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, dass die vorher alkalische Reaction einer deutlich sauren Platz gemacht hat. Lässt man einige Tage an einem kühlen Orte stehen, so erhält man eine reichliche krystallinische Abscheidung des wenig löslichen Nitrates, welches, unter Anwendung von Thierkohle, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden kann. Versetzt man die siedend heisse Lösung des reinen Nitrats allmälig mit verdünntem Ammoniak in grossem Ueberschusse, so erhält man die freie Base in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers. Werden obige Bedingungen nicht eingehalten, so resultirt eine harzige Abscheidung, welche nur schwierig ausgewaschen werden kann. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis alles Ammoniumnitrat entfernt ist. Dann wird die Base auf porösen Platten getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse, glänzende Krystalle von wenig bitterem Geschmack Bei 17° C. erfordert ein Theil der Base 31,6 Theile Alkohol von 90% zur Lösung. In heissem Alkohol ist es viel leichter löslich. Die heiss bereiteten Lösungen zeigen häufig die Erscheinung der Uebersättigung. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin ist es in der Wärme leicht löslich. Bei 17° löst es sich in Aether 1 : 100 auf, ebenso ist es in den übrigen Lösungsmitteln in der Kälte wenig löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in hexagonalen Prismen mit Rhomboëderendungen. Trotzdem erwies die optische Prüfung die Krystalle als dem orthorhombischen System zugehörig. Das Cinchonamin schmilzt bei 185°. Es ist nicht destillirbar. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. $(\alpha)_D$ wurde $= + 122{,}2°$ gefunden. Hesse giebt $(\alpha)_D = + 121{,}1°$ an. Lösungen des Alkaloïds in angesäuertem Wasser fluoresciren nicht. Durch Einwirkung des Sonnenlichts werden alkoholische Lösungen bei Ausschluss des Luftsauerstoffs in ähnlicher Weise zersetzt, wie es Pasteur bei den übrigen Chinaalkaloïden beobachtete. Es reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen.

Starke Basen scheiden aus diesen Salzen die Base in Form eines weissen, käsigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlages wieder ab. Eisenchlorid oder Chlorwasser und Ammoniak rufen keine Farbenreactionen hervor. Die Elementaranalysen bestätigten die Formel $C_{19}H_{24}N_2O$. Es ist wasserfrei. Das Chlorhydrat des Cinchonamins entsteht durch Sättigen der heissen wässerigen oder alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure. Aus sauren Lösungen erhält man es wasserfrei in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Beim Umkrystallisiren schiesst das Salz aus absolut neutraler Lösung in dicken, matten, undurchsichtigen, platten

Prismen an, welche ein Molekül Krystallwasser besitzen. Platinchlorid erzeugt einen braunen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag des in Wasser wenig löslichen Platindoppelsalzes. Das Goldsalz ist wenig beständig. Brom- und Jodhydrat werden durch Doppelzersetzung dieses Cinchonaminsalzes mittels Brom bezüglich Jodkalium erhalten und können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Das Nitrat krystallisirt leicht aus heissem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist. In kaltem Alkohol ist es wenig, in angesäuertem Wasser gar nicht löslich. Letzterer Umstand kann zum Nachweise des Cinchonamins benutzt werden.

Das Sulfat entsteht durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt leicht in harten, prismatischen, wasserfreien Krystallen, welche sich leicht in Wasser lösen. Es dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Arnaud fand $(\alpha)_D = + 43{,}5^\circ$ bei 15° bezüglich $= + 42{,}2^\circ$ bei 25° C. Hesse hatte $(\alpha)_D = + 36{,}7^\circ$ bezüglich $+ 39{,}8^\circ$ gefunden. Ferner wurden dargestellt das Hyposulfit, Formiat, Acetat, Oxalat (amorph), Tartrat, Malat und Citrat. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Cinchonamin in methylalkoholischer Lösung bei 100° mit Leichtigkeit. Das Additionsproduct bildet durchscheinende, bei 208° bis 209° schmelzende Prismen, welche, entgegen den Angaben von Hesse, kein Krystallwasser enthalten. Durch siedende alkoholische Kalilauge wird das Jodid leicht zersetzt unter Bildung von Methylcinchonamin. Letzteres ist ein weisser, amorpher, gegen 138° bis 139° schmelzender, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher basischer Körper. Jodäthyl liefert analoge Verbindungen. Das Aethylcinchonamin ist in Alkohol und in Aether löslich, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid vereinigt sich das Cinchonamin in der Kälte allmälig zu Acetylcinchonamin, einem durchscheinenden Firniss, welcher bei 60° bis 65° zähe wird, in Aether, Alkohol und Chloroform löslich ist, aber nicht krystallisirt, sich mit Säuren nicht verbindet, neutral reagirt und durch Alkalien nicht verseift werden konnte. Dinitrocinchonamin entsteht durch Eintragen von Cinchonamin in concentrirte Salpetersäure oder besser in verdünnte Säure und nachheriges Erwärmen. Es bildet ein mit 3 Mol. Wasser krystallisirendes Platindoppelsalz und ist nicht explosiv. Schmelzendes Aetzkali erzeugt aus dem Cinchonamin neben Wasser und reichlichen Mengen Ammoniak ein braunes theerartiges Product, welches Geruch und Reactionen der Chinolinbasen besitzt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Cinchonamin Ameisensäure. Gleichzeitig müsste eine dem Cinchotenin entsprechende Base entstehen, welche bisher noch nicht isolirt worden ist. Letztere Versuche sollen wiederholt werden, sobald genügende Mengen von Material zur Verfügung stehen. Auf die Unlöslichkeit des Cinchonaminnitrates in angesäuertem Wasser gründet Arnaud eine Methode, um Salpetersäure oder Nitrate gewichtsanalytisch zu bestimmen. Leider dürfte die schwierige Zugänglichkeit des

Cinchonamins die praktische Anwendung dieser Methode verhindern.

Isocinchonin von O. Hesse*). Löst man Cinchonin oder schwefelsaures Cinchonin im Verhältniss von 1 : 5 bis 10 in concentrirter Schwefelsäure, so geht die Base allmälig, schneller beim Erwärmen, in Isocinchonin über. Wendet man z. B. 30 g Sulfat und 150 g Säure an, so ist die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur nach 24 Stunden, beim Erwärmen auf 60 bis 80° nach 6 Stunden beendet. — Die Lösung wird in kaltes Wasser gegossen, mit Natronlauge übersättigt und mit viel Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird grösstentheils abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit sich selbst überlassen, wobei sich zunächst eine aus kleinen Nadeln bestehende Krystallisation (A) abscheidet. Die abgegossene und weiter verdunstete Lösung bildet einen öligen, alsbald strahlig krystallinischen Rückstand. Das so erhaltene Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, krystallisirt aus Aether in farblosen, glasglänzenden Prismen, die bei 125° schmelzen und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzin, Chloroform, nicht in Wasser oder Alkalien. Das Isocinchonin dreht im Gegensatz zum Cinchonin in seinen Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Es ist in verdünnten Säuren leicht löslich und bildet neutrale und einfach saure Salze, welche meist recht gut krystallisiren, so z. B. das neutrale salzsaure Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O,HCl + H_2O$, in sechsseitigen glasglänzenden Prismen. Durch Umsetzung des letzteren mit Jodkalium in heisser wässeriger Lösung wird das analoge jodwasserstoffsaure Salz, $C_{19}H_{22}N_2O,HJ + H_2O$, in weissen zarten Nadeln erhalten. — Die oben erwähnte Krystallisation (A) erhielt Hesse stets bei Anwendung von käuflichem neutralen Cinchoninsulfat. Sie bestand im Wesentlichen aus Hydrocinchonin und Apocinchonin. Das käufliche Cinchoninsulfat enthält stets etwas Hydrocinchonin; Apocinchonin bildet sich immer etwas bei dem Processe und geht nicht in Isocinchonin über.

Cocaïn. Die vermeintliche Cocaïnreaction von Lerch und Schärges von P. C. Plugge**). Wenn man eine Lösung des Cocaïns in Wasser mit einem Tropfen einer Eisenchloridlösung kocht, entsteht nach Lerch und Schärges eine intensiv rothe Farbe. Sie erklären diese Reaction durch Spaltung des Cocaïns schon in wässeriger Lösung in Ecgonin, Methylalkohol und Benzoësäure, diese Säure bildet mit dem Eisenoxyd Ferribenzoat, welches sich in Salzsäure mit einer rothen (!) Farbe löst. Plugge theilt nun mit, dass eine äusserst schwach gelb gefärbte Eisenchloridlösung, auch bei Erwärmung ohne Cocaïn, dieselbe schön rote Farbe annimmt, welche in dieser Verdünnung in der Kälte nicht verschwindet. Diese Farbe ist eine Folge der Dissociation des Eisenchlorids in Salzsäure und kolloïdales Eisenhydroxyd, welche Stoffe

*) Liebig's Annal. d. Chem. 1890, 260, 213.
**) Nederl. Tydschr. v. Pharm, Chem. u. Toxicol. 1890, 2, 82.

sich in der Kälte nicht wieder vereinigen, wenn die Menge des gelösten Eisenchlorids weniger als 1% betrug. Die bei der Reaction auftretende rothe Farbe ist eine ganz andere als die Farbe des in Salzsäure aufgelösten Ferribenzoats.

Zur Prüfung des Cocaïns von Ralph Stockmann*). Derselbe schlägt zur Prüfung der Reinheit des Cocaïns folgende Methode vor: Erhitzt man Cocaïn mit concentrirter Salzsäure in einem Reagiercylinder, so wird es in seine Componenten zerlegt, und zwar tritt bei absolut reinem Cocaïn nur eine minimale Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Wird Isatropylcocaïn auf diese Weise behandelt, so entsteht neben Ecgonin ein brauner öliger Körper und bei fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure scheidet sich eine schwarze Masse ab. Squibb, welcher diese Beobachtung Stockmann's bestätigt, theilt mit, dass mit dem Grade der Verunreinigung des Cocaïns die Intensität der Farbe nach dem Kochen und der Spaltung mit Salzsäure zunimmt.

L. Reuter glaubt, dass statt der vielen in letzter Zeit angegebenen sogenannten Cocaïn-Identitätsreactionen es sich empfehlen dürfte, die Zusammensetzung des Cocaïns zu berücksichtigen und hieraus wissenschaftlich begründete Identitätsreactionen abzuleiten. Wir wissen, dass das Cocaïn als Benzoylecgoninmethylester aufzufassen ist, welcher beim Kochen mit Salzsäure gespalten wird in Benzoësäure, Ecgonin und Methylalkohol. Wir haben also im Nachweis dieser Componenten das beste Material zur Identificirung des Cocaïns. Erhitzt man 0,1 g Cocaïnhydrochlorid mit ca. 1 bis 2 cc concentrirter Salzsäure im Reagensglase auf der Gasflamme, so wird bald die Spaltung des Cocaïns eingetreten sein und beim Erkalten scheidet sich in glänzenden Blättchen die Benzoësäure ab. Man sammelt dieselbe auf einem kleinen Filter, wäscht mit ein paar Tropfen Wasser aus, stösst dann das Filter durch, schwemmt mit etwas Wasser in ein Reagierglas, fügt einen Tropfen einer sehr verdünnten Phenolphtaleïnlösung hinzu und tropfenweise so viel $^1/_{10}$-Normalalkali, bis nach Auflösung der Benzoësäure eine minimale Rothfärbung eingetreten ist, dann wieder einen Tropfen $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, bis die Rothfärbung wieder gerade verschwunden ist. Wir haben dann eine fast völlig neutrale Kaliumbenzoatlösung, aus welcher Zusatz von etwas Eisenchlorid isabellgelbes (nicht röthliches, wie Richter in seinem Lehrbuche der organischen Chemie sagt) Ferribenzoat gefällt wird, welches nach Zugabe von Salzsäure aufgelöst wird unter Abscheidung der Benzoësäure. Es ist darauf zu achten, dass die Benzoatlösung möglichst neutral ist, da einerseits benzoësaures Eisen in Salzsäure löslich ist und andererseits bei Gegenwart freien Alkalis auf Zusatz von Eisenchlorid auch braunes Eisenhydroxyd gefällt werden würde, welches das gleichzeitig niederfallende isabellgelbe Eisenbenzoat verdeckt. Es dürfte wohl neben der Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Nachweis der Benzoë-

*) Amer. Drugg. 1889, 18, 11.

säure zur Identificirung des Cocaïnhydrochlorids genügen und kann daher von einem Nachweise des Ecgonins, welches bei 198° C. schmilzt, abgesehen werden. An eine Verfälschung des Cocaïnhydrochlorids mit Benzoësäure wird kaum gedacht werden können, da dieselbe nahezu unlöslich in kaltem Wasser (1 : 600) ist.

*Maclagan's Cocaïn-Prüfungsmethode**). Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass das amorphe Alkaloïd, bei der Zersetzung der wässerigen Salzlösung desselben mit Ammoniak, weniger löslich ist als das krystallinische Alkaloïd und sich sofort in kleinen öligen Tropfen abscheidet, welche der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleihen; während das krystallinische Alkaloïd in wässeriger Lösung auf Zusatz von Ammoniak zuerst klar bleibt und sich aus der Flüssigkeit erst nach und nach in leichten Flöckchen abscheidet. Maclagan löst 0,05 g des Cocaïnsalzes in 50 g Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen Ammoniakliquor hinzu und reibt dann die Wände des Becherglases mit einem Glasstabe. Ist nur krystallinisches Alkaloïd vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und mit der Zeit erst finden flockige Ausscheidungen statt; sind dagegen auch nur kleine Mengen amorphen Alkaloïdes anwesend, so wird die Flüssigkeit mehr oder weniger milchig trübe.

W. Müller**) berichtet von einen *Cocaïn-Quecksilber-Doppelsalz* von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . Cl . HgCl_2 + 2 H_2O$, welches sich ausscheidet beim Vermischen von concentrirter Cacaïnlösung mit concentrirter Sublimatlösung und bei 124° schmilzt.

Nach Da Silva***) geben Spuren von Cocaïn oder dessen Salzen, mit etwas rauchender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zum Trocknen auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen starker alkoholischer Kalilauge angerieben, einen deutlichen an Pfefferminz erinnernden Geruch.

Ueber Cocaïnchromat von Karl Mezger†). Zum Nachweis von Cocaïn empfiehlt Verfasser ein Verfahren, welches auf folgende Beobachtungen sich gründet: Eine neutrale concentrirte Cocaïnlösung scheidet auf Zusatz von 5%iger Chromsäurelösung das Cocaïn theilweise als dicken, amorphen Niederschlag von orangegelber Farbe aus; verdünnte neutrale Lösungen bleiben auf Zusatz von 5%iger Chromsäurelösung oder einer Kaliumbichromatlösung mit demselben Procentgehalt an Chromsäure klar; weder in verdünnten, noch in concentrirten Cocaïnlösungen findet auf Zusatz von Kaliumchromatlösung (einem Gehalte von 5 % Chromsäure entsprechend, also 9,2 : 100) eine Fällung von Cocaïnchromat statt; — dagegen zeigten weitere Versuche, dass Cocaïn in salzsaurer Lösung sowohl durch Chromsäure als Kaliummono-

---

*) Druggist's Bulletin 1889, Vol. III, No. 7, 241.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35. 522.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 561.
†) Pharm. Ztg. 1889, 698.

und -bichromat beinahe vollständig als Cocaïnchromat gefällt wird. Dasselbe bildet schön krystallisirte orangegelbe, seideglänzende Blättchen, enthält kein Krystallwasser und besitzt die Formel $C_{17}H_{21}NO_4CrO_4$, was einem Gehalt von 71,88 % Cocaïn entspricht. Die Reaction, welche Cocaïn noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 nachweisen lässt, soll sehr scharf und charakteristisch für Cocaïn sein, die Permanganatprobe an Empfindlichkeit übertreffen und auch dazu dienen können, das Cocaïn sicher von allen Alkaloïden zu unterscheiden. Die Ausführung ist wie folgt: „Man löst 0,05 g Cocaïnhydrochlorid in 5 cc Wasser; auf Zusatz von 5 Tropfen einer 5%igen Chromsäurelösung (bezw. einer dementsprechenden Kaliummono- oder -bichromatlösung) bildet sich bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich aber sofort wieder löst. Auf Zusatz von 1 cc concentrirter Salzsäure entsteht sofort ein starker orangegelber Niederschlag von Cocaïnchromat". — In einer beigefügten Tabelle zeigt Verfasser noch, wie sich Cocaïn durch diese Chromsäurereaction von anderen Alkaloïden unterscheiden lässt. Beispielsweise geben Ecgonin, Sparteïn, Atropin, Coffeïn, Pilocarpin, Codeïn, Morphin weder durch Chromsäure noch durch Kaliumchromat irgend welche Fällung; vom Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonin, Hydrochinin, Apomorphin, Brucin, Strychnin, Veratrin unterscheidet sich das Cocaïn ebenfalls deutlich durch die Nichtfällbarkeit mittels 5 %iger Chromsäurelösung aus verdünnten neutralen Lösungen sowie durch das gleiche Verhalten in concentrirten neutralen Lösungen gegen Kaliummonochromat.

F. Giesel*), welcher bekanntlich die Kaliumpermanganatreaction zum Nachweise des Cocaïns empfohlen hat, bemerkt zu obigen Ausführungen, dass auch mit dieser Reaction Cocaïn in einer Verdünnung von 1 : 1000 und darüber nachgewiesen werden kann; jedoch darf man nicht eine stark verdünnte Permanganatlösung tropfenweise, wie etwa zum Nachweis von Spuren Cinnamylcocaïn, anwenden, sondern man muss vielmehr einen gehörigen Ueberschuss des Reactionsmittels anwenden. Werden z. B. 0,02 g Cocaïnhydrochlorid in 16 cc Wasser mit 4 cc einer gesättigten Permanganatlösung gemischt, so entstehen sehr bald schön violette Krystallblättchen von Cocaïnpermanganat, welche allerdings schwer in der dunklen Flüssigkeit zu sehen sind, zum Theil aber auf derselben schwimmen und beim Bewegen des Glases an den Wandungen festhaften und besonders mit der Lupe leicht erkannt werden können. Was weiterhin die Unterscheidung des Cocaïns von den übrigen Alkaloïden mittels der Chromsäureprobe angeht, so hat Mezger gerade die wichtigsten in Betracht kommenden Alkaloïde (Cinnamyl- und Isatropylcocaïn) nicht berücksichtigt, welche, wie fast sämmtliche Nebenbasen der Cocablätter (selbst Benzoylecgonin), mit Chromsäure aus saurer Lösung ausfallen.

*) Pharm. Ztg. 1889, 705.

Giesel schliesst daraus, dass die Chromatreaction nicht sehr charakteristisch für Cocaïn sei, abgesehen davon, dass die zur Erläuterung angeführte Tabelle nur eine sehr beschränkte Anzahl Alkaloïde enthält und die Unterschiede im Ganzen doch sehr subtil sind. Auch die Greitherr'sche Reaction mit Palladiumchlorid (Pharm. Jahresber. 1889, S. 401) stehe an Empfindlichkeit der Permanganatreaction bedeutend nach. Verfasser glaubt sonach, dass letztere Reaction als Identitätsnachweis für Cocaïn vollkommen genüge.

Methylcocaïn von F. Giesel*). Die vom Verfasser bei der synthetischen Gewinnung von Cocaïn aus Ecgonin aus den Mutterlaugen erhaltene Base verhält sich in ihrer physiologischen Wirkung (in sehr geringer Menge auf die Zunge gebracht tritt Gefühllosigkeit ein) ganz gleich dem Cocaïn. In Aether sehr leicht löslich, scheidet sich die freie Base nach dem Verdunsten desselben anfangs ölig ab, erstarrt aber bei niederer Temperatur allmälig krystallinisch; aus syrupöser ätherischer Lösung können wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 40° C. erhalten werden. Die gut krystallisirenden Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die Cocaïnsalze. Zur Gewinnung dient das in Alkohol sowie in Wasser schwer lösliche, vom Cocaïnnitrat in seinem Verhalten wesentlich abweichende salpetersaure oder aber auch das schwefelsaure oder bromwasserstoffsaure Salz. Gegen Kaliumpermanganat, Chromsäure und Goldchlorid verhält sich die neue Base sehr ähnlich dem Cocaïn. Bei Spaltung des Körpers werden quantitative Mengen Benzoësäure und Methylecgonin ($C_{18}H_{23}NO_4 + 2 H_2O = C_{10}H_{17}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_3OH$) erhalten. Die Base ist also das dem Cocaïn nächst höhere Homologe, das Methylcocaïn. Bei der Spaltung mit Salzsäure wurde auch das Zwischenproduct, das salzsaure Benzoyl-Methylecgonin aufgefunden, welches sich als in Salzsäure schwer löslicher Körper unter geeigneten Bedingungen ausscheidet und aus Wasser in wohl ausgebildeten Krystallen ausfällt; das Nitrat ist fast unlöslich in Wasser. — Methylecgonin ist in absolutem Alkohol und auch Methylalkohol fast unlöslich und unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Ecgonin und Anhydroecgonin; aus Methylalkohol, welchem nur wenig Wasser zugesetzt ist, kann es krystallisirt und gereinigt werden.

Ueber Rechtscocaïn von Alfred Einhorn und A. Marquardt**). Bekanntlich gelang es vor einiger Zeit Ladenburg und Hundt, die optisch inactive Tropasäure in eine rechts- und eine linksdrehende zu zerlegen und aus den neuen activen Säuren und Tropin zwei neue Atropine herzustellen, von denen das eine ebenfalls rechts-, das andere aber linksdrehend war. Isomer mit diesen Alkaloïden sind ausser dem gewöhnlichen inactiven Atropin das linksdrehende Hyoscyamin und das Hyoscin. Die Isomerie

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 137.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 468.

dieser Alkaloïde lässt sich zurückführen auf die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche in ihnen enthalten sind. Die Umlagerung des Hyoscyamins in Atropin constatirte zuerst E. Schmidt, und Will gelang es, diese auch durch verdünnte Natronlauge zu bewerkstelligen. Da nun die Constitution des Cocaïns manche Aehnlichkeit mit der des Atropins zeigt, und weil insbesondere in demselben gleichfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome angenommen werden, war es leicht möglich, dass auch eine Reihe isomerer Cocaïne existiren könnte, welche ein verschiedenes optisches Verhalten zeigen mussten. Einhorn und Marquardt stellten eine Reihe von Versuchen an, das Cocaïn in ein isomeres Alkaloïd überzuführen. Dieselben blieben jedoch bislang ohne Erfolg. Dagegen gelang es, das Ecgonin, welches die Ebene des polarisirten Lichts nach links dreht, durch Kali in ein isomeres rechtsdrehendes Ecgonin überzuführen. Aus diesem Rechtsecgonin wurde der Methylester dargestellt, welcher bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sich in der That in ein neues, dem Cocaïn isomeres, aber rechtsdrehendes Alkaloïd, das Rechtscocaïn, umwandeln liess. Erwärmt man 1 Theil Ecgonin mit 1 Theil Aetzkali und 2 Theilen Wasser, so geht es innerhalb 24 Stunden vollständig in Rechtsecgonin über. Aus Weingeist umkrystallisirt, bildet es glänzende, bei 254° schmelzende Krystalle, während der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Ecgonins bei 198° liegt. Löst man das salzsaure Salz in Methylalkohol und leitet Salzsäuregas ein, so gelangt man zum Rechtsecgoninmethylester, welcher dann bei dem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150 bis 160° quantitativ in Rechtscocaïn übergeht. Aus dem Reactionsproduct wird es durch Soda als farbloses Oel gefällt. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers in das salzsaure Salz übergeführt. Das salzsaure Rechtscocaïn bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt, grosse, bei 205° schmelzende Blätter. Bei der pharmakologischen Untersuchung ist bis jetzt festgestellt, dass das Rechtscocaïn genau wie das gewöhnliche Cocaïn wirkt, mit der Ausnahme, dass die locale anästhesirende Wirkung rascher eintritt, aber auch in kürzerer Zeit verschwindet.

Das freie Rechtscocaïn, welches als Oel aus den verschiedenen Salzen durch Alkali abgeschieden wird, konnten A. Einhorn und A. Marquardt*) durch Berühren mit Krystallsplitterchen von Benzoylrechtsecgoninäthylester zum Krystallisiren bringen. Es erstarrt zu strahlig harten, prismatischen Krystallen, die bei 43 bis 45° schmelzen.

Das bromwasserstoffsaure Rechtscocaïn $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in langen prismatischen Nadeln. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen; das Nitrat fällt auf Zusatz von Salpetersäure aus der

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 979.

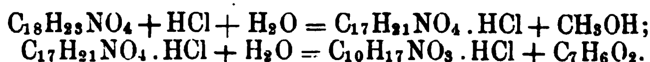
wässerigen Lösung des Hydrochlorids aus und bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt rechteckige Blättchen.

Salzsaures Benzoylrechtsecgonin. Das Rechtscocaïn wird beim Erhitzen mit Wasser viel schwerer verseift, als das gewöhnliche Cocaïn. Durch 48stündiges Erhitzen mit Wasser wurde das Rechtscocaïn in Benzoylecgonin übergeführt, die auch dabei gebildete Benzoësäure wurde durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die Flüssigkeit eingedunstet und mit Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Benzoylrechtsecgonin $C_{16}H_{19}NO_4.HCl$ ausfällt. Dasselbe bildet kurze, dicke Prismen, die unter Zersetzung bei 244 bis 245° schmelzen. Einhorn und Marquardt stellten ferner eine ganze Anzahl von verschiedenen Estern des Rechtsecgonins dar. Dieselben entstehen sehr leicht, wenn man je einen Theil salzsauren Rechtsecgonins mit 5 Theilen des betreffenden Alkohols übergiesst und in die Flüssigkeit so lange Salzsäuregas leitet — vom Propylester an unter mässigem Erwärmen —, bis das Salz gelöst ist. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Kaliumcarbonat der betreffende Ester als Oel ausgeschieden. Auf dieselbe Weise, wie man, wie oben ausgeführt, vom Methylester des Rechtsecgonins zum Rechtscocaïn gelangt, kommt man von den homologen Estern des Rechtsecgonins zu homologen Rechtscocaïnen. Alle so dargestellten Alkaloïde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie ähnlich schwer lösliche salzsaure Salze bilden wie das Rechtscocaïn, wodurch sie sich von den isomeren Alkaloïden, deren Muttersubstanz das gewöhnliche Ecgonin ist, unterscheiden. Die Salze dieser homologen, rechtsdrehenden Cocaïne, deren einzelne Aufführung unterbleiben kann, erzeugen auf der Zunge ganz ähnliche anästhesirende Wirkungen wie das gewöhnliche Cocaïn.

Ein Nebenproduct der technischen Cocaïnsynthese von C. Liebermann und F. Giesel*). Bei der technisch in grossem Maassstabe ausgeführten synthetischen Cocaïndarstellung ist es Liebermann und Giesel durch sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen gelungen, ein in sehr kleiner Menge auftretendes neues Cocaïn zu isoliren. Dasselbe erwies sich als Methylcocaïn und stammt also zweifellos von einem dem Spaltungsecgonin in geringer Menge beigesellten homologen Methylecgonin. Das Methylcocaïn $C_{18}H_{23}NO_4$ wird von Aether, Chloroform, Benzol leicht aufgenommen; bei Verdunsten der Lösung hinterbleibt es ölig, erstarrt aber im Exsiccator zu strahligen, harten Krystallen, die bei 46 bis 47° schmelzen. Die Salze des Methylcocaïns besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Die Spaltung des Methylcocaïns mit Salzsäure verläuft in zwei Phasen. Zuerst bildet sich Methylalkohol und salzsaures Benzoylmethylecgonin; letzteres wird dann weiter in Benzoësäure und salzsaures Methylecgonin gespalten:

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 508; S. auch S. 427.



$$C_{18}H_{23}NO_4 + HCl + H_2O = C_{17}H_{21}NO_4 . HCl + CH_3OH;$$
$$C_{17}H_{21}NO_4 . HCl + H_2O = C_{10}H_{17}NO_3 . HCl + C_7H_6O_2.$$

Das Methylecgonin $C_{10}H_{17}NO_3$, durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd erhalten, bildet eine in Wasser äusserst lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Verbindung.

Wie die Verfasser nachträglich feststellten, zeigen ihr Methylcocaïn und Methylecgonin Rechtsdrehung. Sie nehmen deshalb an, dass es die Homologen des von Einhorn und Marquardt dargestellten Rechtsecgonin bezw. Rechtscocaïn sind.

Ueber die *Beziehungen des Cocaïns zum Atropin* von A. Einhorn[*]). E. hat Anhydroecgonin durch Abspalten von Kohlensäure in Tropidin übergeführt und damit den ersten Beweis für den Zusammenhang von Cocaïn und Atropin erbracht.

Oxydation von Ecgonin von C. Liebermann[**]). Nachdem Einhorn einen nahen Zusammenhang zwischen Tropidin und Ecgonin gefunden, indem das Anhydroecgonin als eine Tropidincarbonsäure erkannt wurde, musste Ecgonin eine Tropincarbonsäure sein und, derselben Oxydation wie das Tropin unterworfen, auch die Oxydationsproducte des letzteren liefern. Liebermann erhielt nun in der That bei der Oxydation des Ecgonins mit Chromsäure die sehr charakteristische Tropinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, welche Merling bereits unter denselben Verhältnissen bei der Oxydation des Tropins erhalten hatte. — Es hat somit der Zusammenhang des Ecgonins mit dem Tropin seine Bestätigung gefunden, und wird Liebermann in weiteren Arbeiten die Constitution der Tropinsäure genauer erforschen und die Ergebnisse für die Erkenntniss der Constitution der beiden Alkaloïde verwerthen.

Als *Isococaïn* wird durch die Firma Böhringer & Co. das Aethylbenzoylecgonin welches intensivere anästhesirende Wirkung besitzen soll als Cocaïn, in den Handel gebracht.

F. Vité[***]) giebt zur Bestimmung des *Coffeïns im Thee* folgende Methode an: 5 g Theepulver werden in einem Sieb-Ei eingeschlossen mit je 300 cc Wasser dreimal eine Stunde lang ausgekocht; die Auszüge werden eingeengt und mit frisch gefälltem Bleihydroxyd unter Zusatz von grobkörnigem Sand gemischt. Die Mischung wird auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Extractionsapparat durch Chloroform ausgezogen. Der nach Verjagen des Chloroforms bleibende Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat in gewogenem Schälchen verdunstet und bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrockne und dann gewogen.

Spenier[†]) berichtet über ein neues Verfahren der *Theïnbestimmung im Thee.* Man übergiesst 2—3 g des fein gepulverten

[*]) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 1338.

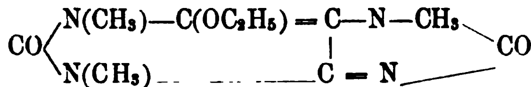
[**]) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2518.

[***]) Mittheil. a. d. pharm. Inst. u. Labor. Erlangen 3., 113—43.

[†]) Journal of the Analytical Chemistry (America) 4, 158; durch Chemiker Zeitg. 1890, 14, Rep. 175.

Thees in einem kleinen Becherglase bis zu 3—4 cm Höhe mit Wasser, kocht, lässt absetzen, dekantirt und wiederholt diese Extraction siebenmal. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser auf dem Filter etwas nachgewaschen. Wichtig ist es zur ersten Extraction die vorgeschriebene reichliche Menge Wasser zu nehmen. Zu der Lösung wird Bleisubacetat gefügt, dann filtrirt; Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen, Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf etwa 50 cc eingedampft, nachdem man zuvor 5 g gebrannte Magnesia oder Aetzkalk zugefügt hat. Sodann wird filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat, nachdem es abgekühlt, im Scheidetrichter siebenmal mit *Chloroform* extrahirt. Die Chloroformlösung des Theïns wird in einer tarirten Flasche gesammelt, das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, das Theïn bei 75° getrocknet und gewogen. Das so gewonnene Theïn ist sehr rein. Das Verfahren war im „Departement of Agriculture" im Gebrauch und hat Sauborn bei einer grossen Anzahl Theeanalysen ausgezeichnete Resultate geliefert.

Aethoxycoffeïn von Hermann Thoms*). Die Darstellung des Aethoxycoffeïns geschieht in der Weise, dass man Coffeïn in einen grossen Ueberschuss von Brom in kleinen Mengen unter Abkühlung nach und nach einträgt, das gebildete Monobromcoffeïn von überschüssigem Brom befreit und mit alkoholischer Kalilauge kocht. Dem Aethoxycoffeïn kommt die Formel



zu. Es löst sich schwerer in Wasser wie Coffeïn, leicht in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 138 bis 138,5° C. (nicht bei 140° C., wie Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, angiebt). Als einzig unterscheidende Reaction zwischen Aethoxycoffeïn und Coffeïn lässt sich nur das verschiedene Verhalten gegen Kali- oder Natronlauge benutzen. Löst man 0,1 g der Körper in je 10 g kochendem Wasser, so tritt beim Vermischen der Coffeïnlösung mit Kali- oder Natronlauge keine Veränderung ein, während aus der Aethoxycoffeïnlösung die Verbindung fast vollständig ausgefällt wird. Für die Identität des Aethoxycoffeïns schlägt der Verfasser die Murexidprobe vor; zur Unterscheidung vom Coffeïn das Verhalten einer Lösung gegen Kali- oder Natronlauge, die Reinheit ist durch den Schmelzpunkt, der bei 138° C. liegt, festzustellen.

Nach Granville**) ist *Coffeïntrijodid* eine zur Jod-Zufuhr in den menschlichen Körper sehr geeignete Verbindung. Tilden erhielt es durch Versetzen verdünnter alkoholischer Coffeïnlösung mit Jodwasserstoff als prismatische, grüne, prachtvoll fluorescirende

*) Pharm. Centralh. 1890, 11, 207.
**) Chem. and Druggist; durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 129.

Krystalle von der Zusammensetzung: $3(C_8H_{10}N_4O_2J_3)\ 3\ H_2O$. Es zersetzt sich sehr leicht, ist in Alkohol mit brauner Farbe löslich und polarisirt das Licht wie schwefelsaures Jodchinin, mit dem es auch in anderer Hinsicht Aehnlichkeit besitzt.

Name, Formel und Darstellungsmethode dieser Verbindung geben nun L. Scholvien*) Veranlassung zu folgenden Auslassungen. Lässt man Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure (letztere unter Ausschluss des Lichtes) auf Coffeïn unter gewissen Bedingungen einwirken, so erhält man gut krystallisirte Salze, von welchem sich besonders das bromwasserstoffsaure Salz durch ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen auszeichnet. Verfährt man jedoch nach der im Jahre 1865 von Tilden angegebenen Methode, so erhält man nach einiger Zeit nicht die farblosen oder nur grünlich gefärbten Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes, sondern ein Jodadditionsproduct dieses jodwasserstoffsauren Salzes in Form langer metallgrüner Prismen. Die Jodwasserstoffsäure hat sich unter Abspaltung von Jod im Sonnenlichte zersetzt. Die von Scholvien erhobene Kritik des Namens und der Formel ergiebt ferner, dass dem von Granville besprochenen Körper weder der Name „Jodcoffeïn" noch „Coffeïntrijodid" und auch nicht die Formel $3\ (C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2\ .\ J_3)\ 3\ H_2O$, sondern der Name Jodcoffeïndijodid und die Zusammensetzung $2\ (C_8\ H_{11}\ N_4\ O_2\ .\ J_3)\ 3\ H_2O$ zukommt.

Nach P. W. Squire**) ist die Verbindung kein eigentliches Trijodid, sondern ein einfaches Coffeïn. hydrojodicum, mit dem 2 Atome Jod lose verbunden sind. Das Krystallwasser beträgt nach ihm nur 1 Molekül. Die modificirte Formel ist demnach gleich $C_8H_{10}N_4O_2HJ.\ J_2 + H_2O$ mit 64,14% Jod, darunter 42,76% lose verbundenem. Die Constitution des Körpers kann durch folgende drei Methoden bewiesen werden: 1. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird Jod bis zu 42% ($^2/_3$ des ganzen) in Freiheit gesetzt und kann durch Titration vermittelst eines Hyposulfites bestimmt werden. 2. Durch Behandeln mit kaustischer Soda werden $^5/_6$ des lose gebundenen Jods in Natriumjodid und $^1/_6$ in Natriumjodat verwandelt, und es können dann von dem Gesammtjodbetrag $^8/_9$ = 57,28% aus einer, Ammoniak im Ueberschuss enthaltenden Lösung vermittelst Silbernitrat gefällt werden, das restierende $^1/_9$ fällt auf Zusatz von schwefliger Säure, es beträgt 7,13%. 3. Durch Behandeln mit Wasser und Schwefelkohlenstoff oder durch Kochen mit H_2O allein kann man die lose gebundene Jodmenge abscheiden. Die Abdampfung der überstehenden, farblosen Flüssigkeit liefert Krystalle des gewöhnlichen Coffeïnmonojodids.

Zur Bestimmung des *Coffeïns in Coffeïn-Natrico-salicylat* schlägt G. B. Schmidt***) folgende modificirte Methode vor: 0,5 g des

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 198.
**) The Chemist und Druggist 1890, XXXVI, No. 525, 636.
***) Ned. Tydschr. v. Pharm. 1890, p. 20.

Salzes werden mit 10 cc Chloroform digerirt und der Rückstand hierauf mit Chloroform gewaschen.

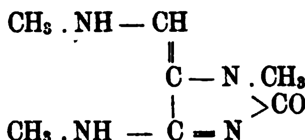
Ueber das Coffeïdin berichten Ernst Schmidt und Max Wernecke*). Das Coffeïdinsulfat, das Ausgangsmaterial zu den von den Verfassern ausgeführten Versuchen, wird erhalten durch Zusammenschütteln von 10 g Coffeïn, 25 g krystallisirtem Baryumhydroxyd und 120 cc Wasser in einem geräumigen Kolben und Erhitzen des Gemisches zum Sieden; wenn alles Coffeïn gelöst und die erste stürmische Reaction vorüber ist, erhält man das Gemisch unter Umschwenken ½ St. lang in ruhigem Sieden, verdünnt dann die Masse mit 100—150 cc heissem Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen $BaCO_3$ ab, wäscht aus, fällt das unzersetzt gebliebene Baryumhydroxyd durch überschüssige H_2SO_4, dampft nach dem Filtriren zur dicken Sirupsconsistenz ein und reibt diesen Sirup nach dem Erkalten mit conc. H_2SO_4 zusammen; der Krystallbrei, der sich hierbei bildet, wird gesammelt, mit etwas Weingeist ausgewaschen und nach dem Pressen zwischen Papier durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Krystallisationen von Coffeïdinsulfat ev. durch nochmalige Behandlung mit H_2SO_4 gewinnen. Die Eigenschaften des Salzes stimmten mit den von J. Biedermann, Maly und Andreash gefundenen überein; die Verfasser beobachteten ausserdem, dass das Coffeïdinsulfat eine purpurrothe Färbung annimmt, wenn es bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Das freie Coffeïdin erhielten die Verfasser krystallinisch durch Mischen von reinem Coffeïdinsulfat mit überschüssigem Barythydrat und Ausschütteln der mittels Wasser durchfeuchteten Masse mit Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Coffeïdin als farblose, federbartartig gruppirte Krystallmasse (Smp. 94°). Beim weiteren Behandeln mit Lösungsmitteln und auch beim Aufbewahren zersetzt sich das Coffeïdin sehr leicht in Ammoniak, Methylamin und Cholestrophan. Von den Salzen des Coffeïdins sind hergestellt und analysirt: Das jodwasserstoffsaure Salz, weisse, zu Drusen gruppirte, wasserfreie Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, etwas schwerer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Chloroform; das salzsaure Salz und das salpetersaure Salz. Die Platinchloridverbindung des Coffeïdins wurde entgegen den Angaben von J. Biedermann nur mit 4 Mol. H_2O erhalten. Beim Versetzen einer concentrirten wässerigen Lösung von Coffeïdinsulfat mit Goldchloridlösung wird das Gemisch zunächst rothgelb, später scheidet sich Gold aus und aus dem Filtrat lässt sich durch Eindampfen und Entfernen des salzsauren Methylamins durch Weingeist, Neutralisiren durch Bleicarbonat und Ausziehen des zur Trockne verdampften Gemisches mit absolutem Alkohol ein in weissen säulenförmigen Krystallen (Smp. 161—162°) sich abscheidender wasserfreier Körper in geringer Menge ausziehen, der 35,427% C, 6,386% H und 26,009% N enthält. Erwärmt man

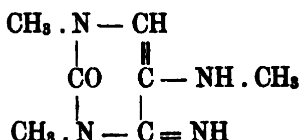
*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 516.

Coffeïdinsulfat mit Salpetersäure (1,4 sp. Gew.) gelinde, so tritt unter lebhafter Entwickelung von CO_2 Zersetzung ein und dem Reactionsproduct lässt sich durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus heissem Wasser Cholestrophan (Smp. 146—147°) entziehen. Das bei dieser Reaction gleichzeitig gebildete Ammonium- und Methylammoniumnitrat wurde aus der mit Aether behandelten Flüssigkeit mittels Platinchlorid gefällt bezw. getrennt. Entgegen den Angaben von Maly und Andreash erhielten die Verfasser bei der Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Cholestrophan; als Grund dieser abweichenden Angabe fanden sie, dass das von M. und A. beobachtete Dimethyloxamid als secundäres Reactionsproduct aus dem Cholestrophan entstanden ist, hervorgerufen durch eine ungenügende Menge H_2SO_4. Verfasser konnten unter den von M. und A. angegebenen Bedingungen, aber bei Anwendung einer grösseren Menge Schwefelsäure, nur Cholestrophan isoliren. Durch Brom wird das Coffeïdinsulfat gleichfalls in Cholestrophan, Ammoniak und Methylamin gespalten. Zur Ausführung der Oxydation wird das Coffeïdinsulfat in wenig Wasser gelöst, tropfenweise mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Dem Reactionsproduct wird das Cholestrophan durch Aether entzogen; die vom Cholestrophan befreite Flüssigkeit wird zum Nachweise des Ammoniaks und des Methylamins mit KaOH der Destillation unterworfen, die Basen in Salzsäure aufgefangen und schliesslich durch Platinchlorid getrennt. Bei der Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Salzsäure und Kaliumchlorat beobachteten die Verfasser als einzige Reactionsproducte gleichfalls Cholestrophan, Ammoniak und Methylamin. Es wurden 5 g Coffeïdinsulfat mit 5 cc Wasser angerieben, mit einer Lösung von 3 g Baryumhydroxyd in Wasser vermischt und tropfenweise Barytwasser bis zur neutralen Reaction zugesetzt. Nach Zusatz von 5 g Salzsäure (spec. Gew. 1,19) wurde das Gemisch auf etwa 50° erwärmt und sehr allmälig mit 2 g $KaClO_3$ versetzt. Das Chlor wurde schliesslich durch CO_2 verdrängt, die Flüssigkeit zur Gewinnung des Cholestrophans mit Aether ausgeschüttelt, und aus der vom Cholestrophan befreiten Flüssigkeit die Ammoniumbasen gewonnen. Versuche, welche Verfasser ausführten, um zu ermitteln, ob die von Strecker u. Rosengarten und O. Schulze beobachtete Spaltung des Coffeïdinsulfats durch Barythydrat in Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin auch quantitativ verläuft, führten zu einer Bestätigung der von den älteren Forschern gemachten Angaben. Durch rauchende Salzsäure wird das Coffeïn, wie E. Schmidt früher nachgewiesen hat, bei etwa 250° C. in Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin zerlegt; eine gleiche Zersetzung erleidet das Coffeïdinsulfat, wenn es 6 St. lang mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—160° C. erhitzt wird. Nach den Beobachtungen von J. Biedermann bildet das Coffeïdin ein Aethyl- und ein Diäthyl-Coffeïdin; die Verfasser erhielten die gleichen Methyl-Ver-

bindungen. Das jodwasserstoffsaure Methylcoffeïdin und das Methylcoffeïdin wurden erhalten durch Lösen von reinem Coffeïdin in Chloroform und mehrtägiges Stehen dieser Lösung mit Jodmethyl im Ueberschuss; nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die über Chlorcalcium krystallinisch erstarrt, äusserst leicht löslich in Chloroform, Weingeist und Wasser war und deshalb für die Analyse nicht rein genug erhalten wurde. Die Krystallmasse wurde deshalb mit Natronlauge zerlegt und das Methylcoffeïdin durch Chloroform aus der Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Chloroforms hinterbleibt der Körper als röthliche Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt und nach dem Abpressen der Masse aus Chloroform umkrystallisirt eine weisse blätterig krystallinische Masse (Smp. 86 bis 88°) bildet, die in Wasser, Weingeist und Chloroform leicht mit neutraler Reaction löslich ist. Von den Salzen des Methylcoffeïdins wurde dargestellt und analysirt das Methylcoffeïdinplatinchlorid, kleine dunkelgoldgelbe Krystalle, die 4 Mol. H_2O enthalten. Das Dimethylcoffeïdin wird aus der Methylverbindung durch nochmaliges Behandeln mit Jodmethyl erhalten. Zarte weisse Krystallblättchen, in Wasser und Chloroform sehr leicht löslich. Im Gegensatz zu E. Fischer, sowie zu Maly und Andreasch, welche für das Coffeïdin die Strukturformel



aufstellen, entscheiden sich die Verfasser auf Grund des Verhaltens des Coffeïdins gegen Oxydationsmittel, wobei stets Cholestrophan, Ammoniak und Methylamin gebildet wird, für folgende Strukturformel des Coffeïdins



Chrysanthemin. F. Zuco*) hat aus Chrysanthemum cinerariaefolium ausser den früher isolirten zwei krystallinischen Substanzen, von welchen eine ein Paraffin, die andere ein höheres Homologes des Cholesterins war, jetzt aus den mit Aether erschöpften Blüthen durch Alkohol ein Glykosid ausgezogen, welches krystallisirt, bisher aber nur in so kleinen Mengen erhalten wurde, dass eine ausführliche Untersuchung unterbleiben musste; ausserdem enthalten die Auszüge ein neues Alkaloïd, welches Z. als Chrysanthemin bezeichnet. Dasselbe ist sehr

*) Rendiconti della Acad. dei Lincei (Roma) 6, 571—75, durch Chem. Centralblatt.

leicht löslich in Wasser und die Lösung kann zum farblosen Sirup eingedampft werden. Von den Salzen sind die meisten löslich in Wasser, Alkohol und Aether und unkrystallinisch. Das einzige Salz von charakteristischen Eigenschaften ist das Chloraurat. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nädelchen von goldgelber Farbe, ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und ziemlich in einem Gemisch gleicher Volumtheile von Alkohol und Aether. Von Jodwismuthkalium wird das neue Alkaloïd pomeranzengelb, von Jodkaliumquecksilber gelblichweiss gefällt. Platinchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure geben keinen Niederschlag. Die Analyse des Goldsalzes führte zu der Formel: $C_{14} H_{30} O_3 N_2 . Au_2 Cl_6$, das Chlorhydrat des Chrysanthemins hat also die Zusammensetzung: $C_{14} H_{30} O_3 N_2 Cl_2$.

Cytisin. Das von Husemann und Marmé im Samen von Cytisus Laburnum aufgefundene Alkaloïd Cytisin, welchem genannte Forscher die Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ zuertheilten, ist von A. Partheil*) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Partheil stellte dasselbe nach folgender Methode dar: der grobgepulverte Samen wurde mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, nach dem Abdunsten des Aethers das zurückbleibende Extract mit Wasser aufgenommen und die Lösung, um beigemengtes fettes Oel zu beseitigen, durch ein genässtes Filter gegossen. Aus dem Filtrat wird nunmehr mit Bleiacetat der grösste Theil der Farbstoffe niedergeschlagen, der Niederschlag abfiltrirt, und dem Filtrat nach dem Alkalisiren mit Kalilauge und Amylalkohol das Alkoloïd entzogen. Durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser lässt sich das Alkaloïd leicht dem Amylalkohol entziehen. Durch Eindampfen dieser salzsauren Lösung erhält man das durch färbende Substanzen verunreinigte Cytisinhydrochlorid. Durch Behandeln mit kaltem absoluten Alkohol lassen sich die färbenden Bestandtheile leicht entfernen und führt wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zu dem reinen salzsauren Salz, welches mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze bildet. Diese von Partheil analysirten Salze führten zu der Formel für das Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$, welche dem von Gerrard aus Ulex europaeus isolirten Ulexin gleichfalls zukommt. Ob, wie Kobert vermuthet, das Cytisin mit dem Ulexin identisch, oder ob beide Verbindungen nur isomer, bedarf noch einer weiteren Prüfung.

Gerrard-Symons**) wenden sich gegen die Vermuthung Kobert's, dass das Cytisin mit dem Ulexin identisch sein könnte. Ausser der Verschiedenheit in der Zusammensetzung (Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O$ [s. oben] und Ulexin $C_{11}H_{14}N_2O$), unterscheiden sich genannte Körper vor allem in ihrem Verhalten gegen Wasser und Chloroform.

---

*) Apoth. Zeit. V, 1890, 691.
**) Pharm. Journ. and Transact. 1890, p. 1017.

Ueber die Alkaloïde des Delphinium Staphisagria von Charalampi Kara-Stojanow*). Als Verfasser seine Untersuchungen begannn, waren in den Stephanskörnern vier Alkaloïde nachgewiesen: Delphinin (von Brandes, sowie von Lasseigne und Feneulle 1819), Staphisagrin (von Couerbe 1833), Delphisin und Delphinoïdin (von Dragendorff und Marquis 1876). Bei der wünschenswerthen Neubearbeitung dieses Gegenstandes wurde (abweichend von Dragendorff und Marquis) zur Darstellung der Gesammtalkaloïde aus der genannten Droge folgendes Verfahren benutzt: 2 kg gemahlene Stephanskörner wurden mit 8 kg Weingeist (von 80 % Tr.) 4 Tage lang bei etwa 15 ° C. macerirt, die Lösung abgegossen, der Rückstand abgepresst und noch 2 Mal in derselben Weise und mit der gleichen Weingeistmenge extrahirt. Nachdem von den vereinigten Auszügen die Hauptmenge des Alkohols bei vermindertem Druck und einer 60 ° C. nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt war, wurde der Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt 24 Stunden im Scheidetrichter der Ruhe überlassen, während welcher Zeit sich 3 Schichten gebildet hatten, von denen die unterste, aus einer harzigen Masse bestehende, beseitigt, die darüber befindliche (mittlere) wässerig-alkoholische Schicht aber zur Entfernung des Alkohols in einer Porzellanschale auf 40 bis 50 ° C. erwärmt wurde. Die oberste Schicht, ein grünliches fettes Oel darstellend, ist besonders reich an Alkaloïden und wurde, zwecks deren Gewinnung, mit dem gleichen Volumen Wasser, dem ¼ % verdünnte (1 : 8) Schwefelsäure zugesetzt war, so lange geschüttelt, bis eine dickliche linimentartige Mischung resultirte, die sich in 5 bis 6 Tagen in eine fettige und eine wässerige Schicht sonderte. Die bei zehnmaliger Wiederholung dieser Operation erhaltenen und vereinigten sauren Auszüge werden durch Schütteln mit Aether gereinigt und der oben erwähnten, in der Schale befindlichen Flüssigkeit beigegeben, die man dann mit Natriumbicarbonat alkalisch macht und so lange mit Aether ausschüttelt, als dieser noch Alkaloïde aufnimmt.

Delphinin. Destillirt man von diesen Auszügen die Hauptmenge des Aethers ab und lässt den Rückstand recht langsam in einem Becherglase verdunsten, so scheiden sich nach etwa 12 Stunden schön ausgebildete Delphininkrystalle ab, die sich allmälig vermehren, während Delphisin und Delphinoïdin in der Mutterlauge bleiben, die nach dem Verdünnen mit Aether beim langsamen Verdunsten eine weitere Ausscheidung von krystallisirtem Delphinin liefert; dasselbe kann durch wiederholtes Binden an Weinsäure, Freimachen durch Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Aether sowie durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel vollständig gereinigt werden, wobei man um so schönere Krystalle erzielt, je langsamer der Aether sich verflüchtigt. Das so dargestellte reine Delphinin hat die Zusammensetzung $C_{31}H_{49}NO_7$. Das Goldsalz $C_{31}H_{49}NO_7HCl + AuCl_3$ und das Platinsalz sind in

*) Inaugur.-Dissert. Dorpat. 1890.

Aether schwer, in Chloroform leicht löslich und werden aus einem Gemische beider Lösungsmittel in goldgelben rhombischen Säulen bezw. grösseren nadelförmigen Krystallen erhalten. Das Nitrat und das Sulfat bilden farblose rhombische Krystalle; beide sind in Wasser, Alkohol und Aether schwer, in saurem Wasser leicht löslich. Mit den Halogensäuren sowie mit den Halogenen selbst giebt Delphinin keine krystallisirbaren Verbindungen. Die essigsauren, oxalsauren und weinsauren Salze sind amorph. Das Delphinin selbst krystallisirt in rhombischen Formen (Näheres siehe Original); über 120° C. erhitzt, färbt es sich gelb und schmilzt dann bei 198° C. Auf die Zunge gebracht, erregt es ein lange anhaltendes Prickeln und Brennen, in etwas grösseren Dosen Würgegefühl im Schlunde, ein bitterer Geschmack aber konnte nicht constatirt werden. Das Delphinin ist optisch inactiv; in ganz reinem Zustande giebt es keine Farbenreactionen; wohl aber deutliche Niederschläge (noch bei einer Verdünnung 1:5000) mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, Jodwasser, Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure. — Goldchlorid liefert erst nach längerer Zeit eine krystallinische Fällung; Brombromkalium, Bromwasser, Gerbsäure und Platinchlorid sind ohne sichtbare Wirkung. Phosphorwolframsäure und Jodjodkalium geben noch bei $^1/_{25000}$ bis $^1/_{50000}$ Verdünnung erkennbare Trübungen. Chlorjodlösung (siehe Dittmar, Berichte d. deutsch. chem. Ges., 18, 1612) erzeugt in einer Lösung von salzsaurem Delphinin einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten teils amorph, theils krystallinisch wieder abscheidet. Aconitin verhält sich ähnlich, aus der Lösung des gelben Chlorjodniederschlages in verdünnter Salzsäure scheiden sich nach 24 Stunden nadelförmige Krystalle ab, beim Delphinin geschieht dies erst in einigen Tagen. Alkoholische Delphininlösungen reduciren in der Wärme ammoniakalisches Silbernitrat, nicht aber Gold- und Platinchlorid. Bringt man in eine 5 %ige Sublimatlösung (in 50 %igem Alkohol) einige Körnchen Delphinin, so löst sich beim Erwärmen ein kleiner Theil derselben auf und beim Abkühlen scheidet sich aus der Lösung ein amorpher weisser Niederschlag. Die ungelöst gebliebenen Delphininkrystalle nehmen (abweichend vom Aconitin) keine gelbe Färbung an. In Wasser ist das Delphinin schwer, in absolutem Alkohol, Aether und Benzol viel leichter und in Chloroform in jedem Verhältnisse löslich.

Delphisin. Lässt man die ätherischen Mutterlaugen vom Delphinin langsam weiter verdunsten, so scheiden sich nadelförmige Krystalle von Delphisin ab. Um dieses vollständig zu gewinnen und vom Delphinoïdin zu trennen, dampft man die Flüssigkeiten bei 40 bis 50° ein, löst den Rückstand in weinsaurem Wasser und schüttelt diese, mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachte Lösung mit Aether, aus welchem beim Verdunsten Delphisin auskrystallisirt. Die hierbei resultirende Mutterlauge wird so oft der gleichen Behandlung, wie oben, unterworfen, als noch Delphisinkrystalle erhalten werden, welche man wie das Delphinin

weiter reinigen kann. Die Analysen des so gewonnenen Delphisins und seines Goldsalzes führten zur Formel $C_{31}H_{50}NO_7$, doch glaubt Verfasser, dass es mit Delphinin, $C_{31}H_{49}NO_7$, isomer ist, mit dem es auch in der Krystallform, dem Schmelzpunkte und dem Mangel an Farbenreactionen sehr nahe übereinstimmt, ebenso wie in dem Verhalten gegen Chlorjod, Silbernitrat, Platin- und Quecksilberchlorid. Ausser Abweichungen in den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich das Delphisin vom Delphinin durch seine physiologischen Wirkungen; es schmeckt bitter und hinterlässt auf der Zunge ein anhaltendes Brennen. Mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien giebt Delphinin amorphe Niederschläge.

Delphinoïdin. Man erhält es aus den Mutterlaugen des Delphinins bezw. Delphisins, wenn man die bei 40° C. auf Sirupconsistenz concentrirten Flüssigkeiten mit Petroleumäther versetzt und den leicht verharzenden Niederschlag durch Lösen in Weinsäure und Ausschütteln der mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachten Lösung mit Aether reinigt. So dargestellt, bildet das Delphinoïdin ein amorphes, fast farbloses, bitter, aber kaum scharf schmeckendes, in Säuren, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches bei 152° C. schmilzt und die Zusammensetzung $C_{35}H_{42}NO_4$ besitzt. Alle seine Salze sind amorph; es giebt die schon früher bekannten Farbenreactionen und verhält sich gegen andere Reagentien ähnlich wie Delphinin und Delphisin.

Staphisagrin. Das früher mit diesem Namen bezeichnete Alkaloïd erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch aus mehreren (vielleicht 4) amorphen Basen, welche sich der, zum Zwecke der Delphinoïdingewinnung mit Aether erschöpften, wässerigen Flüssigkeit mit Benzin und Chloroform entziehen lassen. Sie sind optisch inactiv, geben die Farbenreactionen des Delphinoïdins und sind auch sonst diesem Alkaloïde ähnlich, namentlich in ihrem Verhalten zu Reagentien. Den Schluss der vorliegenden Arbeit bildet eine Untersuchung über die physiologische Wirkung der Alkaloïde von Delphinium Staphisagria im Vergleiche zu derjenigen des krystallisirten Aconitins. Kobert, der diese Versuche ausführte, fand, dass die Delphininbasen alle schwächer wirken und ausnahmslos der pupillenerweiternden Eigenschaft entbehren.

Ueber das Damascenin von Alfred Schneider*). Die an sich geruchlosen Samen von Nigella Damascena haben bekanntlich die Eigenschaft, beim gelinden Reiben zwischen den Fingern, ja sogar schon beim Schütteln des Vorrathsgefässes, einen erdbeerartigen Geruch auszugeben. In der Absicht, diesen Riechstoff zu gewinnen, beschäftigte sich A. Schneider eingehender mit den Samen und gelangte, zwar nicht zu dem gesuchten Riechstoffe, sondern zu einem neuen, der Nigella Damascena eigenthümlichen Körper, welchem er den Namen Damascenin beigelegt hat. Da sich bei der Arbeit zeigte, dass der salzsaure Auszug der Samen Alkaloïdreactionen gab, wurde auf die Isolirung dieses Alkaloïdes hin-

*) Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

gearbeitet. Nach verschiedenen Darstellungsversuchen erwies es sich am zweckmässigsten, die zerquetschten Samen mit Benzin auszuziehen, die Benzinauszüge mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln und die filtrirte salzsaure Lösung mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction zu versetzen. Der Niederschlag wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung über Schwefelsäure unter einer Luftpumpe zur Krystallisation gebracht und endlich die Krystalle durch wiederholtes Schmelzen und Abpressen zwischen Fliesspapier rein erhalten.

Das so erhaltene reine Damascenin stellt gut ausgebildete, schwach gelbliche Krystalle dar, welche bläulich fluoresciren und einen eigenthümlichen narcotischen, an die Blüthen von Robinia Pseudacacia oder Cytisus Laburnum erinnernden Geruch haben. Das Damascenin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_3$, reagirt alkalisch und schmilzt bei 27 °. Im geschmolzenen Zustande bildet es ein gelbliches, schwach fluorescirendes Oel und siedet bei 168 °. Das Damascenin ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzin, fetten Oelen u. s. w. Alle diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Es ist identisch mit dem in der Litteratur als „fluorescirender Stoff" der Samen von Nig. Damascena erwähnten Körper, der bisher aber noch nie isolirt erhalten wurde. Schneider stellte ferner eine Anzahl von Salzen des Damascenins dar. Das salzsaure Damascenin $C_{10}H_{15}NO_3 . HCl$ wird erhalten, indem man zu einer Lösung von Damascenin in absolutem Alkohol tropfenweise concentrirte Salzsäure und dann absoluten Aether hinzufügt. Beim ruhigen Stehen krystallisirt es in farblosen, bis 0,5 cm grossen Krystallen.

Beim Erhitzen des salpetersauren Damascenins auf dem Platinbleche färbt sich dasselbe gelb, grün, prachtvoll dunkelblau, braun, giebt dann nach Chinolin riechende Dämpfe ab und verbrennt ohne Rückstand. Der beim Erhitzen entstehende blaue Farbstoff, das Damasceninblau Schneider's, ist in Chloroform und Alkohol löslich, in Aether und Benzin unlöslich. Der Farbstoff ist lichtecht und zeigt, aus seinen Lösungen durch Verdunsten derselben erhalten, metallischen Schimmer.

Lässt man Damasceninlösungen, welche überschüssige Salpetersäure enthalten, monatelang stehen, so nehmen sie eine prachtvolle violette Färbung an. An den Gefässwandungen setzt sich ein violetter Farbstoff ab, der in Alkohol, Chloroform und Essigsäure leicht löslich ist; die Lösungen zeigen die Färbung des Methylvioletts. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt ein Rückstand, welcher den metallischen Glanz der Theerfarbstoffe zeigt. Die Lösung färbt z. B. Filtrirpapier schön violettroth. Schneider bezeichnet die Substanz, deren Färbung lichtecht ist, als Damasceninroth. Das Damascenin hat seinen Sitz nur in der Samenschale.

Ueber das Diuretin von Knoll & Co.*). Diuretin nennt die

*) Circ. d. Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen.

Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. ein von ihr in den Handel gebrachtes Theobromin-Natrio-salicylicum. Das im Cakao vorhandene Theobromin ist bekanntlich in chemischer Beziehung dem Coffeïn sehr nahe verwandt, denn Coffeïn ist Tri-Methyl-Xanthin, Theobromin Di-Methyl-Xanthin. Beide wirken diuretisch, doch soll das letztere eine Reihe von Vorzügen vor dem ersteren voraus haben.

Nach den Mittheilungen von Dr. v. Schroeder-Strassburg auf der vorjährigen Naturforscherversammlung in Heidelberg soll Dr. Gram, Privatdocent in Kopenhagen, eine Reihe therapeutischer Versuche mit dem Theobromin angestellt und gefunden haben, dass das Theobromin ein Mittel sei, welches diuretische Wirkung durch directe Beeinflussung der Niere hervorruft, wie solches v. Schroeder für Coffeïn und Theobromin nachgewiesen hat, dass es sich aber vom Coffeïn dadurch unterscheidet, dass es nicht centralerregend wirkt, demnach also nicht, wie das Coffeïn, Unruhe und Schlaflosigkeit etc. verursacht, welche der Nierenwirkung ungünstig und ein Grund der unsicheren Wirkung des Coffeïns sind. Das Theobromin sei gewissermaassen ein Coffeïn, dem die centrale Wirkung fehlt, während es die Nierenwirkung noch ganz besitzt, also ein reines Nierenmittel ist, es soll bei Nieren- und Herzleiden auch in Fällen, wo Digitalis und Strophanthus wirkungslos sich erwiesen, gute Diuresen bewirken. Da freies Theobromin, weil es erst in ca. 1600 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur löslich ist, schwer resorbiert wird und auch leicht Erbrechen erregt, so empfiehlt Gram als geeignetste Form das Theobromin-Natrio-salicylicum, das „Diuretin", welches selbst bei sehr schwächlichen Kranken keinerlei unangenehme Nebenwirkungen verursachen soll. Das Diuretin ist ein weisses Pulver, welches in weniger als der Hälfte seines Gewichts Wasser beim Erwärmen löslich ist und beim Erkalten gelöst bleibt. Pulver und Lösung müssen gut verschlossen aufbewahrt bleiben. Als Einzeldosis wird 1 g, als Tagesdosis werden ca. 6 g verordnet.

Ueber Prüfung von Diuretin von G. Vulpius*). Um den Gehalt an Theobromin zu ermitteln, wird aus der wässerigen Lösung des Präparates das Theobromin durch genaues Neutralisiren mit verdünnten Säuren in Freiheit gesetzt, abfiltrirt und gewogen und der so gefundenen Theobrominmenge diejenige hinzugerechnet, die in Filtrat und Waschwasser gelöst bleibt. — Letztere Menge wurde durch Gegenversuche mit reinem Theobromin unter Einhaltung der Bedingungen der Analyse festgestellt. Die Ausführung war die folgende: „2 g des Präparates werden in einem Porzellanschälchen in 10 cc Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst. Man versetzt nun mit einigen Tropfen Lackmustinctur, neutralisirt mit Normalsalzsäure, wozu etwa 5 cc erforderlich sind, stellt durch Zugabe eines Tropfens einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit eine schwache alkalische Reaction

*) Pharm. Centralhalle 1890, 11, 311.

wieder her, rührt gut durch und lässt unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Zimmerwärme drei Stunden lang stehen, worauf man das abgeschiedene Theobromin auf ein 8 cm messendes, bei 100° getrocknetes und dann gewogenes Filter bringt. Das durch schwaches Absaugen vermehrte Filtrat wird zum Nachspülen des im Schälchen verbliebenen kleinen Theobrominrestes auf das Filter benutzt und nunmehr der Inhalt des letzteren nach erneutem mässigen Absaugen zweimal mit je 10 cc kaltem Wasser gewaschen, hierauf in dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen." Das Gewicht des so erhaltenen Theobromins betrug stets 0,82 bis 0,83 g aus 2 g Diuretin.

Jene in Filtrat und Waschwasser verbliebene Menge betrug 0,130 g, die Gesammtmenge demnach 0,83 + 0,13 = 0,96 g oder 48 % Theobromin. Als Mindestbetrag verlange man 0,80 bezw. + 0,13 = 0,93 g oder 46½ % Theobromin. Das so abgeschiedene Theobromin soll sublimirbar sein, ohne Rückstand verbrennen und sich in Natronlauge leicht und vollständig lösen. Zur Ergänzung der Theobrominbestimmung kann noch die Menge der Salicylsäure annähernd festgestellt werden, indem man obiges Filtrat nebst Waschwasser in einem Scheidetrichter mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausschüttelt, einen bestimmten Theil des Aetherauszuges verdunstet und umrechnet. Maximalgewicht der Salicylsäure 0,77 g (theoretisch 0,762). Als Identitätsreaction und zum Nachweis der Abwesenheit von Coffeïn genügt es, 1 g des Präparates in 5 g Wasser zu lösen, mit verdünnter Salzsäure zu neutralisiren, wodurch unter milchiger Trübung ein Niederschlag von Theobromin entsteht, der sich in beigefügter überschüssiger Natronlauge sofort wieder löst. Eine Ausschüttelung dieser Lösung mit ihrer gleichen Raummenge Chloroform und Verdunsten des letzteren darf höchstens 0,005 g Rückstand ergeben. Ein Mehr würde auf Anwesenheit des in Chloroform ungleich leichter löslichen Coffeïns deuten.

Eckenroth*) hat Versuche angestellt über die Methoden zur *Bestimmung des Theobromins* im *Theobromin. Natr. salicyl.* und festgestellt, dass das Verfahren nach Vulpius sehr zweifelhafte Resultate giebt, ebenso fällt Kohlensäure das Theobromin nicht quantitativ aus, da die Wasserlöslichkeit des Theobromins demselben gegenüber steht.

Ueber alkalimetrische Bestimmung des Emetins von Blunt**). 10 cc etwa 0,7 %iger Emetinlösung werden mit 10 %iger Sodalösung behandelt, bis ein bleibender schwacher Niederschlag entsteht. Darauf setzt man noch 10 Tropfen Sodalösung und ca. 10 cc Chloroform hinzu, schüttelt das ganze in einem Scheidetrichter wiederholt gut durch, lässt das Chloroform nach erfolgter Klärung ab und wiederholt die Ausschüttelung mit weiteren 10 cc Chloroform. Den Chloroformauszug schüttelt man in einem

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 707.
**) Pharm. Journ. and Transactions 1890, 809.

Scheidetrichter mit 5 cc $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 und 15 cc Wasser aus, lässt die Säurelösung in eine Porcellanschale ab, wäscht das Chloroform mit wenig Wasser aus und titrirt die Säure mit $\frac{n}{50}$ NaOH zurück. 1 cc $\frac{n}{50}$ NaOH = 0,01016 g Emetin ($C_{30}H_{40}N_2O_5$; Kuntz). Chloroform löst Emetin besser als Aether und ist letzterem zur Extraction vorzuziehen. Als *Indicator* verwandte B. *Methylorange.*

Ueber Berberisalkaloïde von E. Schmidt und W. Kerstein*). Im Anschluss der früher von E. Schmidt und F. Wilhelm veröffentlichten Arbeiten über die Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin theilen die Verfasser Versuche mit, die das Verhalten der beiden Alkaloïde verschiedenen Agentien gegenüber zum Gegenstande haben. Ausser dem Hydrastin wurde das Aethylhydrastin und das Phytosterin der Hydrastiswurzel dargestellt und beschrieben. Zur Darstellung des Hydrastins diente als Ausgangsmaterial theilweise die Wurzel von Hydrastis canadensis, aus der es nach dem von F. Wilhelm angegebenen Verfahren hergestellt wurde, theils käufliches Fluidextract und auch Rohhydrastin und Hydrastin des Handels. Das isolirte Alkaloïd $C_{21}H_{27}NO_6$ stimmte in seinen Eigenschaften mit den von anderen Forschern gemachten Angaben überein. Smp. 132°. Von Salzen des Hydrastins wurden dargestellt und analysirt: Das *Hydrastinhydrochlorid* $C_{21}H_{21}NO_6HCl$, erhalten durch Lösen von Hydrastin in absolutem Aether und Einleiten von trockenem HCl; es stellt ein mikrokrystallinisches Pulver dar, während die auf anderem Wege erhaltenen Salze des Handels amorphe Massen bilden und bei der Analyse Zahlen geben, die sich mit den von den Verfassern ermittelten nicht decken. Das *Hydrastinhydrobromid* $C_{21}H_{21}NO_6$.HBr und *Hydrastinhydrojodid* $C_{21}H_{21}NO_6HJ$ wurden auf gleiche Weise erhalten. Das *Hydrastinsulfat* $C_{21}H_{21}NO_6H_2SO_4$ wurde dargestellt durch vorsichtigen Zusatz von Aether, der zuvor mit Schwefelsäure geschüttelt war, zu einer Lösung des Hydrastins in absolutem Aether. — Bezüglich der Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin stellten Verfasser zunächst fest, dass das aus Hydrastin bei der Spaltung neben Opiansäure entstehende Hydrastinin nach dem von Zeisel vorgeschlagenen Verfahren eine Methoxylgruppe nicht erkennen lässt. Weiterhin wurde das bis jetzt nur mangelhaft bekannte Verhalten des Narkotins gegen Chromsäure und gegen $KaMnO_4$ in alkalischer Lösung studirt. 5 g Narkotin wurden in 100 g verdünnter Salzsäure und 900 g Wasser gelöst und dieser Lösung eine solche von 5 g Chromsäure in 100 g Wasser auf einmal zugesetzt, nach 24stündigem Stehen und ein-

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 49.

maligem Erwärmen auf dem Wasserbade filtrirt und zum Sirup eingedampft.

Durch wiederholtes Schütteln mit Aether wurde dem Sirup Opiansäure (Smp. 145° C.) entzogen. Der mit Aether behandelte Rückstand gab nach dem Verdünnen mit Wasser und auf Zusatz von HCl und $PtCl_4$ im Ueberschuss einen Niederschlag von Cotarninplatinchlorid. — 20 g Narkotin wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und in die erwärmte Lösung 6 g KaOH (in etwa 250 g Wasser gelöst) eingetragen, nach dem Vertheilen des ausgeschiedenen Alkaloïdes wurde das Gemisch nach und nach mit einer Lösung von 60 g $KaMnO_4$ bis zur bleibenden Röthung versetzt.

Im Gegensatz zu Wanklyn und Chapman konnten die Verfasser bei dieser Operation nur Spuren von NH_3 bezgl. Methylamin nachweisen. Das Filtrat war frei von Nitraten und Oxalaten, enthielt indess viel Carbonat; es wurde nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit H_2SO_4 (1 : 1) durchfeuchtet und mit Aether erschöpft. Der Aether hinterliess eine gelblich-braune Flüssigkeit, die durch Lösen in Wasser und Verdunsten über H_2SO_4 Krystalle von Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ (Smp. 161—162° C.) lieferte. Diese Säure erwies sich, unter Berücksichtigung der von G. Goldschmiedt angegebenen Reactionen, identisch mit der aus Hydrastin und Berberin darstellbaren Hemipinsäure.

Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande konnte Cotarnin nicht gewonnen werden. Doch wurde dieser Körper bei der Oxydation des Narkotins durch Baryumpermanganat erhalten, als das Reactionsgemisch nach der Entfernung des Baryums und der Hemipinsäure mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Während nach O. Hesse das Narkotin beim Kochen mit Wasser gespalten wird, blieb das Hydrastin beim Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen im Rohr auf 100, 150, 200° unverändert. Das Hydrastin blieb auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (5%) unverändert. Bei der Destillation von Narkotin und Hydrastin im Wasserstoffstrom wurde aus beiden Körpern nur Trimethylamin und Mekonin, nicht aber Chinolin gewonnen. Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrastin nicht ein, bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein Körper, der sich mit schöner blaugrüner Fluorescenz in warmem verd. Alkohol löst. Der Körper krystallisirt in gelbgrünen nadelförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit stark blaugrüner Fluorescens, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Der Smp. liegt bei 198°; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$. Derselbe scheint ein Condensationsproduct gleicher Moleküle Hydrastin und Acetylchlorid, entstanden unter Austritt von HCl, zu sein. Aus dem Narkotin entsteht ein analog zusammengesetzter Körper nicht.

Kocht man 15 Hydrastin, 300 g Alkohol und 30 g Jod 10 Stunden am Rückflusskühler, so scheiden sich nach dem Erkalten

grosse Mengen rothbrauner Nadeln aus, die nach dem Uebergiessen mit heissem Wasser und Behandeln mit H_2S bis zur Entfärbung, nach dem Erkalten fast farblose, nadelförmige Krystalle der Formel $C_{11}H_{10}NO_2J$ bilden, welche die Verfasser „Hydrastoninjodid" nennen, daneben entsteht noch Opiansäure (Smp. 145° C.).

Beim Einwirken von Chlorsilber auf eine Lösung des Hydrastoninjodids scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten das Chlorid in farblosen nadelförmigen Krystallen aus; es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid bildet das Hydrastoninchlorid krystallisirbare Doppelsalze. Kaliumdichromat- und Pikrinsäurelösung geben mit der wässerigen Lösung des Chlorids krystallinische Niederschläge.

Aethylhydrastin $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$ wird erhalten durch Lösen von 5 g Hydrastinäthyljodid in heissem Wasser und Zufügen von 9,25 cc N.-KaOH; es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die beim Stehen zu einer festen, gelbgrünen Masse erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt, scheidet sich das Aethylhydrastin in wasserfreien, gelbgrünen, nadelförmigen Krystallen (Smp. 127° C.) aus, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, Weingeist, Aether und Chloroform lösen, aber in Wasser unlöslich sind und eine tertiäre Base darstellen. Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure geben mit der wässerigen Lösung des salzsauren Aethylhydrastins flockige Niederschläge, die nicht krystallinisch werden.

Das *Phytosterin* der Hydrastiswurzel wurde aus den Ausscheidungen des Fluidextractes hergestellt, indem diese zuerst mit Wasser gewaschen, dann aus Eisessig und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das noch beigemengte Berberin wird durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln des Phytosterins mit Aether entfernt; das Fett durch Verseifen des Aetherrückstandes mit alkohol. KaOH und Ausschütteln der eingetrockneten Seife durch Chloroform. Das Phytosterin bildet farblose, glänzende Blättchen (Smp. 133°) von der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O + H_2O$.

Ueber Alkyl-Hydrastine und deren Derivate berichtet Friedrich Schmidt*). *Hydrastinmethyljodid* $C_{21}H_{21}NO_6CH_3J$. Farblose, zu Büscheln geordnete nadelförmige Krystalle, die bei 197° zusammensintern und bei 202—205° schmelzen, lösen sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Das *Hydrastinmethylchlorid* bildet amorphe, grünschillernde Masse, die in das Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids (Smp. 183—184°) $C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl \cdot AuCl_3$ und in das Platindoppelsalz (Smp. 204 – 205) $(C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl)_2PtCl_4$ übergeführt wurde. Das *Hydrastinmethylammoniumhydroxyd* bildet farblose derbe Krystalle (Smp. 214—215°) von der Formel $C_{21}H_{21}NO_6CH_3 + H_2O$; welche beim Lösen in kochendem Wasser oder beim Erhitzen auf 100° in Methylhydrastinhydrat übergehen.

*) Arch. d. Pharmac. 1890, 228, 221.

Methylhydrastin $C_{21}H_{20}CH_3NO_6$ erhielt Verfasser nach dem von W. Kerstein (s. oben) für Aethylhydrastin angegebenen Verfahren durch Einwirkung von KaOH auf Hydrastinmethyljodid. Kleine gelbe grünlich schillernde Nadeln (Smp. 156—157°), welche in Alkohol, Essigäther und Holzgeist mit schöner grüner Fluorescenz löslich sind. Es wurden dargestellt und analysirt: *Methylhydrastinplatinchlorid* (Smp. 199—200°) $(C_{21}H_{20}CH_3NO_6HCl)_2PtCl_4$; *Methylhydrastingoldchlorid* (Smp. 205—206°); *saures* und *neutrales schwefelsaures Hydrastin*, die beide ohne Krystallwasser krystallisiren; *salzsaures Methylhydrastin* (Smp. 233—234°) $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.HCl + H_2O$; *salpetersaures Methylhydrastin* (Smp. 230—231) ohne Krystallwasser. Die Salze des Methylhydrastins zeichnen sich durch eine gelbe Farbe und starke Fluorescenz der Lösungen aus, während die Salze des Hydrastins ungefärbt sind.

Methylhydrastinmethyljodid $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.CH_3J$ wurde durch 4stündiges Erhitzen von Methylhydrastin mit überschüssigem Jodmethyl im Dampfbade in einer Druckflasche erhalten und die so gewonnene Verbindung durch Umkrystallisiren gereinigt. Gut ausgebildete etwas grün schillernde prismatische Krystalle (Smp. 250—251°), welche in Essigäther unlöslich, schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind.

Beim Lösen von Hydrastin in verdünnter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit schied sich eine braune harzige Masse ab, die in verdünntem salzsäurehaltigen Weingeist gelöst und mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Die Platinverbindung, die sich als gelber flockiger Niederschlag abschied, gab die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht. Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure, konnte neben etwas unverändertem Methylhydrastin (Smp. 208°) Hemipinsäure (Smp. 162°) gewonnen werden, Methylhydrastinin wurde nicht, dagegen eine geringe Menge einer flüchtigen Base von ammoniakalischem Geruch nachgewiesen. Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) bei 50—60° wurde ebenfalls vorwiegend Hemipinsäure gebildet, ein Theil des Methylhydrastins blieb unverändert, und ausserdem treten noch als Oxydationsproducte auf: Ammoniak, anscheinend Dimethylamin, Kohlensäure und Oxalsäure. Wird Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd auf 160° erhitzt, so bilden sich nur geringe Mengen Trimethylamin, grössere Mengen davon wurden erhalten als der Reactionsrückstand mit concentrirter Kalilauge gekocht wurde, die beim Erhitzen sich bildende braune harzige Reactionsmasse konnte nicht rein und krystallinisch erhalten werden und wurde nicht untersucht. Methylhydrastinmethyljodid spaltet sich beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge im Wasserbade in Trimethylamin und in einen N-freien Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$ (Smp. 168—169°), der in farblosen kleinen vierseitigen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Ligroin und Benzol unlöslich ist, sich dagegen leicht in Eisessig, absolutem Alkohol und verdünnter Kalilauge löst und aus dieser Lösung auf Zusatz

von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden wird. Bei der Oxydation des Körpers mit $KaMnO_4$ wird neben Himipinsäure noch eine andere Verbindung gebildet, über die Verfasser sich Mittheilungen vorbehält. *Methylhydrastinalkoholat* $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . C_2H_5 . OH$ stellte Verfasser durch Lösen von Methylhydrastin in Alkohol, Zufügen von Wasser zu dieser Lösung bis zu eintretender Trübung und Erwärmen bis zur Klärung dar. Hellgelbe in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle (Smp. 95—96°). Von dieser Verbindung hat Verfasser dargestellt und analysirt: die Platinchloridverbindung und das salpetersaure Salz. Wird Methylhydrastinalkoholat mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure eingedampft, so bildet sich saures schwefelsaures bezgl. salzsaures Methylhydrastin. *Methylhydrastinhydrat* findet sich in der Mutterlauge vom Methylhydrastinalkoholat, es entstehen ferner beim Erhitzen des Methylammoniumhydroxyds und beim Kochen von Methylhydrastin mit Wasser bis zur Lösung farblose, zu Drusen gruppirte Nadeln (Smp. 151—152°) von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + 3 H_2O$; von den 3 Mol. Krystallwasser ist eins als Constitutionswasser zu betrachten, so dass die Formel des Körpers $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2 H_2O$ ist. In Wasser und Alkohol ist das Methylhydrastinhydrat ohne Fluorescenz löslich, mit verdünnter Schwefel- und Salzsäure eingedampft geht es in saures schwefelsaures Methylhydrastin bez. salzsaures Methylhydrastin über. Beim Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl geht das Methylhydrastinhydrat in die entsprechende Methyljodidverbindung über. *Aethylhydrastinhydrat* bildet sich auf analoge Weise wie das Methylhydrastinhydrat; farblose Nadeln, die bei 130° zusammenschmelzen, jedoch bei höherer Temperatur wieder fest werden unter Bildung einer gelben Masse, die erst bei 206—207° schmilzt.

Zur Kenntniss des Hydrastins von M. Freund und A. Rosenberg*). Hydrastinmethylhydroxyd $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3OH . H_2O$. Fügt man zu der Lösung des Hydrastinmethylchlorids Kalilauge, so scheidet sich eine zähflüssige, gelbe Masse ab, die nach einigem Stehen erstarrt. Filtrirt man dieselbe ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol, so erhält man kleine, intensiv gelb gefärbte Nadeln einer Base vom Schmelzpunkte 156°. Dampft man das alkalische Filtrat stark ein, so sondern sich nach einiger Zeit prachtvolle, weisse, stark glänzende Prismen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 242° schmelzen und Hydrastinmethylhydroxyd mit 1 Mol. Krystallwasser darstellen, welches letztere bei 110° entweicht. Diese Verbindung ist demnach aus dem Hydrastinmethylchlorid $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3Cl$ durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl entstanden.

Methylhydrastin $C_{22}H_{23}NO_6$. Die gelbe, bei 156° schmelzende Base (wie oben), welche sich bei der Einwirkung von Alkali auf Hydrastinmethylchlorid in überwiegender Menge bildet, ist Methyl-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 404.

hydrastin. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol löslich. Die Salze des Methylhydrastins sind zum Theil schwer löslich. Das Chlorhydrat $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 . HCl$ krystallisirt aus Alkohol in schönen, bei etwa 241° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. Es bildet mit Zinnchlorür, Chlorzink und Quecksilberchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Das Nitrat $C_{22}H_{23}NO_6 . HNO_3$ ist in Wasser sehr schwer löslich und wird erhalten durch Fällung einer Lösung des Chlorhydrates mit Salpeter.

Methylhydrasteïn $C_{22}H_{27}NO_8 . H_2O$. Uebergiesst man Methylhydrastin mit starker Kalilauge, so löst sich die Base beim Erwärmen klar auf. Kocht man nun die alkalische Lösung und dampft ein, bis die ölige Masse zähflüssig geworden ist, löst dann in Wasser und neutralisirt mit Essigsäure, so scheidet sich sofort die als Methylhydrasteïn von den Verfassern bezeichnete neue Verbindung in schönen Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden und bei 100° ihr Molekül Krystallwasser verlieren. Das Methylhydrasteïn zeigt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. In Alkali löst es sich mit Leichtigkeit auf, wird aber durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Mit starken Säuren, wie z. B. mit Salzsäure und Schwefelsäure, bildet es Salze. Das Chlorhydrat $C_{22}H_{27}NO_8 . HCl + H_2O$ wird durch Auflösen der Verbindung in concentrirter Salzsäure erhalten. Nach einigem Stehen erstarrt die Lösung zu einem Brei, der auf Thonplatten getrocknet und in wenig heissem Wasser gelöst beim Erkalten derbe, kugelige Krystallaggregate liefert.

Aethylhydrastin $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$, bereits von E. Schmidt (Archiv d. Pharm. 1890, 228, 71) beschrieben.

Aethylhydrasteïn $C_{23}H_{29}NO_8 . 2H_2O$ wurde dem Methylhydrasteïn analog aus dem Aethylhydrastin erhalten. Es bildet derbe bei 130° schmelzende Krystallnadeln.

Weiter berichteten M. Freund und M. Heim*) zur Kenntniss der *Hydrastins*: Während bei Einwirkung von Ammoniak auf festes Hydrastinmethyljodid ebenso wie bei Einwirkung von Alkalien Methylhydrastin gebildet wird, entsteht durch Reaction von sehr starken Ammoniak auf die alkohol. Lösung des Jodmethylats nach der Gleichung:



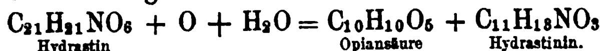
$$C_{22}H_{24}NO_6J + 2NH_3 = NH_4J + C_{22}H_{26}N_2O_6$$

Methylhydrastamid, Schmelzpunkt 180°, dessen Pikrat und dessen Chlorhydrat dargestellt wurden. Aus Hydrastinäthyljodid und Ammoniak entsteht Aethylhydrastamid, $C_{23}H_{28}N_2O_6$, Schmelzpunkt 140° und aus diesem Aethylhydrastimid $C_{23}H_{26}N_2O_5$, Schmelzpunkt 151°. Ebenso wie Ammoniak reagiren auch primäre Amine der Fettreihe mit Hydrastinmethyljodid. Methylhydrastinmethylamid hat Schmelzpunkt 182°, sein Chlorhydrat Schmelz-

*) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1890, 23, 2897.

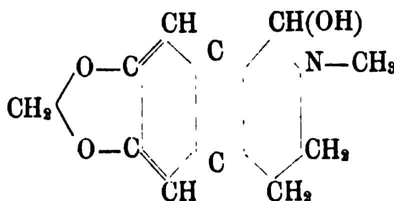
punkt 193°, mit Salpetersäure wird es zu Hemipinmethylimid, $C_{11}H_{11}NO_4$, Schmelzpunkt 168°, oxydirt. Methylhydrastäthylamid hat Schmelzpunkt 162°, Methylhydrastamylamid hat Schmelzpunkt 171°, Methylhydrastallylamid hat Schmelzpunkt 158°.

Das *Hydrastinin*, welches von Edmund Falk*) zur Anwendung bei Uterusblutungen empfohlen ist, wird nach Freund und Will durch Oxydation des Hydrastins dargestellt, indem das letztere mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt und das Product mit Alkali gefällt wird.



$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + O + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrastinin.}}{C_{11}H_{13}NO_3}$$

Nach Freund ist das Hydrastinin ein Derivat des Isochinolins und seine Formel höchst wahrscheinlich folgende:



Das Hydrastinin enthält ein Molekül H_2O so fest gebunden, dass es dasselbe beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln nicht abgiebt, seine Salze enthalten jedoch dasselbe nicht. Es ist in reinem Zustande vollkommen weiss, schmilzt bei 110 bis 117°, ist in Alkohol, Aether und Chloroform äusserst leicht, in reinem Wasser schwerer löslich; mit den meisten Säuren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze. Es empfiehlt sich die Anwendung des salzsauren Salzes $C_{11}H_{13}NO_3HCl$, welches, wie gesagt in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung zeigt schwache Fluorescenz, besitzt wie die freie Base einen sehr intensiv bitteren Geschmack und ist optisch inactiv. Die Anwendung geschieht als subcutane Injection und zwar: Rp. Hydrastinini hydrochlorici 1,0, Aq. destillatae 10,0. D. S. Zur subcutanen Injection $^1/_2$ bis 1 Spritze zu injiciren. Verfasser injicirte versuchsweise bis zu 0,15, fand aber, dass die grossen Dosen keinen Vortheil vor den gewöhnlichen 0,05 bis 0,1 bieten. Ueble Nachwirkungen wurden auch bei den grösseren Dosen nicht beobachtet.

Ueber Lobelin. Zur Darstellung des Alkaloïds wurde nach H. Paschkis und A. Smita**) das Kraut von Lobelia inflata mit essigsaurem Wasser in mässiger Wärme ausgezogen. Der Auszug wurde concentrirt, filtrirt, alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des letzteren hinterblieb das Alkaloïd als dickflüssige, honiggelbe Masse. Durch Lösen in Aether, Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser, Wiederausfällen durch Alkali und mehrmalige Wiederholung dieses Ver-

*) Therap. Monatshefte 1890, 19.
**) Monatsh. f. Chem. 1890, 11, 131.

fahrens wurde das Lobelin gereinigt. Ueber die Zusammensetzung desselben, seine Eigenschaften u. s. w. soll demnächst berichtet werden. Vorläufig verdient die Thatsache Erwähnung, dass bei der Spaltung des Lobelins mit Permanganat in alkalischer Lösung als ein Zersetzungsproduct Benzoësäure erhalten wird.

C. Raimondi*) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Wirkung des von ihm in Menge aus den Samen von *Lupinus albus* gewonnenen *flüssigen Lupinins* und des *krystallisirten salzsauren Lupinins* zu vergleichen mit der, welche ausüben das von Baumert aus *Lupinus luteus* erhaltene reine und *krystallisirte Lupinin,* ferner die beiden von Ritthausen aus *Lupinus luteus* gewonnenen schwefels. Alkaloïde *Lupinin* und *Lupinidin,* und endlich das Lupanin, ein neues Alkaloïd, das Max Hagen aus *Lupinus angustifolius* dargestellt hat. Die verschiedenen Präparate wirken mehr oder weniger giftig auf den thierischen Organismus ein. Das *Lupanin* (Hagen) wirkt auf die motorischen Nerven ähnlich wie *Strychnin.*

Zur Lupulinbestimmung im Hopfen von F. Reinitzer**).

H. Lochert***) berichtet über *Muscarin und seine höheren Homologen.* Nach Schmiedeberg und Koppe hat das *Muscarin* die Formel $(CH_3)_3N(OH) - CH_2 - COH + H_2O$. Eine Synthese dieser Verbindung wurde von Schmiedeberg und Harnack mittels Cholin ausgeführt. L. unternahm eine neue Synthese, wobei die Einwirkung von Trimethylamin $(CH_3)_3N$ auf Bromacetal $(CH_2Br - CH(OC_2H_5)_2$ benutzt wurde. Hierbei entstand die krystallisir. Verbindung $(CH_3)NBr - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$, welche, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, die stark alkalische Base $(CH_3)_3NOH - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$ liefert. Die weitere Beschreibung dieser Base, deren Existenz schon früher von L. angezeigt wurde, soll erst später erfolgen.

L. hebt in der vorliegenden Arbeit hervor, dass er die Einwirkung von Bromacetal noch auf Triäthylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin und Collidin untersucht habe, dabei aber auf grosse Schwierigkeiten gestossen sei, welche die Veröffentlichung der Resultate noch verzögern. Er beschreibt zunächst nur das Diäthylmuscarinpyridin und seine Salze. Man erhitzt Pyridin mit Bromacetal in molekularem Verhältniss auf 80°, wobei sich nach einigen Stunden zwei Schichten bilden, die sich nach fortgesetztem Erwärmen in eine krystallinische Masse verwandeln. Das gereinigte Product hat die Formel $C_6H_5NBr - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$ und giebt mit Platinbromid einen amorphen, rothen, unlöslichen Niederschlag. Mit Silberoxyd entsteht die sirupförmige Base $C_6H_5NOH - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2$. Auch die Salze dieser Base sind sirupförmig.

Opiumbasen. Ueber seltene Opiumbasen sowie das Tritopin,

*) Annali di Chimica e di Farmacologia, 11, 109—111.

**) Sonderabdr. a. d. Ber. d. österr. Gesellsch. zur Förder. der chem. Industr. 1889; s. a. Repertor. der Pharmacie 1890, 1, 73.

***) Bullet. de la Société chim. de Paris, 1890, 3, 858.

ein neues Opiumalkaloïd, berichtet E. Kauder*). Verfasser hat früher**) Mittheilungen über das Morphin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn, Papaverin, Narkotin und Cryptopin gemacht. In Verfolg seiner Versuche hat derselbe an seltenen Opiumbasen ausser Laudanin, Laudanosin und Protopin eine neue, bisher noch nicht beobachtete Base entdeckt, die er Tritopin nennt.

Das *Laudanin* erhielt Verfasser aus der mässig mit Wasser verdünnten Lauge vom Cryptopin, indem dieselbe auf etwa 60° erwärmt in warmes Wasser eingetragen wurde, dem soviel Natronhydrat zugesetzt war, dass dasselbe stets im Ueberschuss blieb. Es schied sich hierbei ein dunkles Harz ab, das für sich untersucht wurde. Die alkalische Flüssigkeit liefert, mit Salzsäure angesäuert, mit NH_3 einen harzigen Niederschlag, welchem nach dem Trocknen und Pulvern durch Aether Narkotin entzogen wird; Lauthopin wurde nicht beobachtet. Weiterhin wurden der ätherischen Lösung durch essigsaures Wasser ausser Narkotin grosse Mengen Laudanin entzogen. Zur Isolirung der in dem oben erwähnten, durch Natronhydrat ausgeschiedenen Harze enthaltenen Alkaloïde wurde das Harz in wenig Weingeist gelöst, mit Aether im Ueberschuss versetzt und die ätherische Lösung nach dem Filtriren mit essigsaurem Wasser ausgeschüttelt, aus der sauren Lösung die Alkaloïde neben viel Harz mit Jodkalium gefällt, die Mutterlauge nach 24stündigem Stehen entfernt, das Harz mit wenig Weingeist aufgeweicht und einige Tage der Ruhe überlassen. Die ausgeschiedenen Jodide wurden in die freien Basen übergeführt und dieselben mit Salzsäure zu einer concentrirten Flüssigkeit gelöst. Durch Zufügen eines gleichen Vol. Weingeist und NH_3 bis zur stark alkalischen Reaction schieden sich nach einigen Tagen kleine Krystalle von Protopin und Tritopin aus. Die Mutterlauge von diesen Körpern wurde mit Aether behandelt und aus der aetherischen Lösung die Alkaloïde mit oxalsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und die Lösung nach dem Concentriren mit soviel Oxalsäure versetzt, als zur Bildung von Bioxalaten nöthig war, es schieden sich hierbei nach einiger Zeit Protopin- und Cryptopinbioxalat aus, die Mutterlauge liefert nach dem Fällen mit Jodkalium, Freimachen der Base und Aufnehmen in Aether schliesslich Laudanosin, das mit den von Hesse gemachten Angaben übereinstimmte. Das erwähnte Gemenge von Protopin- und Tritopinkrystallen wurde in das saure Oxalat übergeführt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, es scheidet sich zunächst Protopinbioxalat aus und aus der Mutterlauge desselben krystallisirt das *Tritopin* in feinen federartig verfilzten Krystallen. Das Tritopin ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether, löslich in etwa 40 Th. siedenden absoluten Alkohols, aus dem es in durchsichtigen Prismen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°.

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 419.
**) Pharm. Journ. and Transact. III. Serie, No. 899, S. 250.

Vom Cryptopin und Protopin unterscheidet sich das *Tritopin* zunächst durch sein Verhalten gegen Aether; während das Cryptopin in kleinen durchsichtigen Rhomben aus Aether krystallisirt, scheidet sich das Protopin in undurchsichtigen kugeligen Warzen aus, das Tritopin in durchsichtigen nadelartigen Blättchen. Tritopin bleibt in reine conc. Schwefelsäure geworfen völlig farblos, erst beim Zerdrücken und Lösen stellt sich Rosafärbung der Säure ein, die beim Erwärmen smaragdgrün, beim stärkeren Erwärmen indigoblau und zuletzt beim Verdampfen der H_2SO_4 intensiv dunkelblau wird; beim Stehen geht das Blau durch Wasseraufnahme der Säure in Rothbraun über. Die Analyse führte zu der Formel $C_{42}H_{54}N_2O_7$, Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass das Tritopin als ein Laudanosin aufzufassen sei, bei welchem aus 2 Mol. 1 At. O ausgetreten sei. Von den Salzen des Tritopins hat Verfasser dargestellt und analysirt: das salzsaure Salz, das Platin- und Golddoppelsalz, das bromwasserstoffsaure Salz, das jodwasserstoffsaure, salpetersaure, essigsaure, schwefelsaure und das saure oxalsaure Salz.

Ueber einige Derivate des Morphins von W. Dankwortt*). Verfasser hat auf Veranlassung von E. Schmidt durch das Studium der Acetylderivate des Morphins versucht, einen Schluss auf die Molekulargrösse des Morphins, die nach anderen Forschern nicht der Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, sondern dem Doppelten derselben entspricht, zu ziehen. Ferner versuchte Verfasser, das acetylirte Morphin durch Einwirkung von Salpetersäure bezw. Brom, allerdings mit negativem Erfolge, in die Nitro- bezw. Bromsubstitutionsproducte überzuführen. Auch hat Verfasser die sich in der Litteratur widersprechenden Angaben über die Reactionsproducte zwischen Morphin und Benzoylchlorid aufgeklärt und schliesslich festzustellen gesucht, wie weit die Hydroxylgruppen des Morphins bei der Bildung des Apomorphins und des Oxydimorphins betheiligt sind.

Das *Diacetylmorphin*, welches von Wright und Becket dargestellt und untersucht ist, stellte Verfasser abweichend von der Methode genannter Chemiker durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf wasserfreies Morphin unter Erhitzen am Rückflusskühler her. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst, die Base durch Natriumcarbonat gefällt und schliesslich am zweckmässigsten aus Essigäther umkrystallisirt, woraus es in gut ausgebildeten Krystallen (Smp. 169 °) sich abscheidet. Die Analyse der freien Base sowohl wie des Platin- und Golddoppelsalzes derselben führten zu der Formel $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$. Durch Kochen mit Wasser wird das Diacetylmorphin nach den Angaben von Wright und Becket zerlegt; nach den Beobachtungen des Verfassers wird hierdurch eine Acetylgruppe abgespalten und es entsteht α-Monoacetylmorphin, das leicht aus der eingedunsteten

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 572.

Lösung durch Zusatz von Salzsäure als schwer lösliches salzsaures Salz zu gewinnen ist. Die Darstellung des β-Monoacetylmorphins führte Verfasser nach den Angaben von Wright und Becket aus, deren Angaben er bezüglich der Eigenschaften des Körpers bestätigen konnte. Verfasser fand aber, dass der von den genannten Forschern als γ-Monoacetylmorphin bezeichnete Körper eine kleine Menge der α-Verbindung, sowie unverändertes Morphin und Diacetylmorphin ist. Da somit nur zwei Monoacetylmorphine existiren, so beansprucht Verfasser für das Morphin die Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, welche Angabe neuerdings Klobukow durch die Untersuchung über die Molekulardepression des Morphins bestätigt.

Das *Dibenzoylmorphin* erhielt Verfasser durch Erhitzen von wasserfreiem Morphin mit der doppelten Menge Benzoylchlorid auf 100—110° während 4 Stunden; das vollkommen homogene, klare Reactionsproduct wurde in der genügenden Menge heissen Wassers gelöst, mit NH_3 in geringem Ueberschuss versetzt und bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches erwärmt. Es schieden sich hierbei graue, krümelige Massen aus, die zunächst aus Weingeist und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt wurden; die so gewonnenen Krystalle schmolzen bei 190°. Die Analyse der freien Base sowohl wie auch des Platindoppelsalzes führte zu der Formel $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$; sie stellt also ein Dibenzoylmorphin dar, während Polstorff ein Tribenzoylmorphin erhalten haben wollte. Hieraus wie auch aus der Untersuchung der Acetylderivate des Morphins schliesst Verfasser, dass im Morphin nur zwei Hydroxylgruppen enthalten sind.

Zur Darstellung von *Tetraacetyloxydimorphin* stellte Verfasser zunächst Oxydimorphin aus Morphin, Kalilauge und Kaliumferricyanid nach den Angaben von Polstorff her, erhitzte das Oxydimorphin mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler und löste das krümliche gelblige Reactionsproduct nach dem Entfernen des überschüssigen Acetylchlorids in Wasser und fällte die Base mit Na_2CO_3. Der ausgewaschene und getrocknete Körper wurde schliesslich aus Aether in krystallinischen, schwach gelb gefärbten Krusten erhalten, die bei etwa 200° sich allmälig dunkler färben und zwischen 250 und 255° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 + 5H_2O$.

Abgesehen von dem Krystallwassergehalt stimmt der Körper des Verfassers genau mit dem Diacetylpseudomorphin von Hesse überein. Verfasser ist mit Hesse der Ansicht, dass bei der Bildung des Oxydimorphins (Pseudomorphins nach Hesse) die vier Hydroxylgruppen des Morphins intact bleiben.

Um eine Verbindung von Apomorphin mit Acetylchlorid zu erhalten, erhitzte Verfasser salzsaures Apomorphin mit der sechs- bis achtfachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler 6 Stunden und liess dann das gut verschlossene Gefäss unter häufigem Umschütteln (etwa 8 Tage bei grösseren Mengen) stehen, bis eine vollständig homogene Flüssigkeit entstanden war; nach dem Ab-

destilliren des überschüssigen Acetylchlorids wurde der Rückstand in Weingeist gelöst und mit Aether überschichtet, wobei sich die Verbindung in warzenförmig gruppirten, etwas grau gefärbten Krystallen ausschied, die schliesslich aus salzsäurehaltigem Weingeist umkrystallisirt wurden. Das so erhaltene salzsaure Salz der Base krystallisirt mit 1/2 Mol. Krystallwasser, während das Platindoppelsalz 3—4 Mol. H_2O zu enthalten scheint, beide Salze zersetzen sich leicht im feuchten Zustande und müssen deshalb sofort bei gelinder Wärme und später bei 100° getrocknet werden. Die freie Base lässt sich aus den Salzen abscheiden, ist aber nicht beständig, da sie sich beim Sammeln schon blaugrün färbt, wie das Apomorphin. Die Analyse der oben genannten Salze führte zu den Formeln $C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2HCl$ u. $(C_{17}H_{16}C_2H_3ONO_2)_2PtCl_4$, so dass also bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Apomorphin ein Monoacetylapomorphin entsteht, woraus hervorgeht, dass von den beiden Hydroxylgruppen des Morphins wahrscheinlich die des Alkoholhydroxyls bei der Bildung des Apomorphins ausgetreten ist; auf diese Entstehungsweise des Apomorphins scheint auch die ganz verschiedene Wirkungsweise des Apomorphins und des Morphins zurückzuführen zu sein.

Ueber die *Ausführung der Morphinbestimmung nach den Angaben der Pharm. Austr. VII* macht Th. Schlosser*), gestützt auf eigene Versuche, folgende Andeutungen: Den Auszug des bei 100° getrockneten Opiums schüttelt man zuerst mit dem Weingeist allein, die Mischung sofort mit dem Aether allein, zuletzt das Ganze mit Ammoniak. Hat man Nachmittags begonnen, so benützt man den darauffolgenden Tag zum Umschütteln, was sehr häufig und kräftig zu geschehen hat. Man überlässt die Flüssigkeit während der zweiten Nacht der vollkommenen Ruhe zum Auskrystallisiren in einem Kühlgefäss und filtrirt dann ab. Die gewaschenen Krystalle werden auf dem Filter im Trichter getrocknet und zweimal mit je 4 cc Chloroform übergossen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die zerriebenen Morphinkrystalle werden mit frisch bereitetem Kalkwasser übergossen, wobei das Morphin sich nach einigen Stunden klar bis auf unbedeutende Flocken löst. In gleicher Weise verfährt der Verfasser mit Extr. Opii und den beiden Opiumtinkturen.

Ueber die Schütteldauer bei der abgekürzten Helfenberger Morphinbestimmung und über die Temperatur beim Trocknen des Morphins von E. Dieterich**). Die Versuche erstreckten sich auf eine Schütteldauer von 5 und 10 Minuten und auf ein Trocknen des gewonnenen Morphins bei 50 bis 55° und bei 100°. Es ergab sich, dass man 0,1 bis 0,3 % Morphin mehr erhält, wenn man 10 Minuten schüttelt, und ausserdem stimmen die Ziffern der einzelnen Analysengruppen genauer überein. Die zweite Frage erledigt sich zu Gunsten des Trocknens bei 100°.

---

*) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-Vereins 1890, 28, 318.
**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 741.

Weitere Beiträge zur Morphinbestimmung und eine wesentliche Abkürzung der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode von E. Dieterich*). A. Die Loof'sche Morphinbestimmung und ihre Ergebnisse. Der Verfasser hat die Methode Loof's einer Prüfung unterzogen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: a) durch die Ersetzung des NH_3 durch Ka_2CO_3 wird eine höhere Morphinausbeute nicht erzielt. b) Der Zusatz von Oxalsäure ist überflüssig, weil auch ohne denselben ein kalkfreies Morphin ausgeschieden wird. c) Der Opiumauszug ist zu dünn und theilweise die Ursache der zu niederen Werthe. d) Das Zusetzen des Ka_2CO_3 kann zu vorzeitigem Ausscheiden von Morphin führen und ist zu verwerfen, um so mehr, als schliesslich nur die Lösung von 1 g Opium zur Bestimmung gelangt. e) Die Aetherschicht ist nicht zu verdunsten, sondern besser mit weiterem Aether zu verdünnen, abzuheben und nachzuwaschen. f) Durch das Schütteln wird die Morphinausscheidung befördert und das Verfahren abgekürzt; es ist als ein Fortschritt zu begrüssen. B. Die Löslichkeit des Morphins in ätzenden, kohlensauren und doppeltkohlensauren Alkalien. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche lassen sich in folgendem Satze zusammenfassen: Das Lösungsvermögen der Alkalien gegen Morphin ist unabhängig von ihrer Eigenschaft, Morphin aus Opiumauszügen abzuscheiden. C. Abgekürzte Helfenberger Morphinbestimmung. 6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 34 g Gesammtgewicht. Man lässt unter öfterem Schütteln nur 1/4 Stunde lang stehen und filtrirt dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat abtropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man bei 100 ° bis zum constanten Gewicht, nachdem man zu geeigneter Zeit das Morphin von dem Filter in das Kölbchen gebracht hat.

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 591.

Kolorimetrische Bestimmung des Morphiums im Laudanum und anderen Opium-Präparaten nach S. J. Hinsdale*). Man vergleicht die Färbung, die eine morphiumhaltige Lösung mit einer sehr verdünnten, frisch bereiteten Lösung, die Kaliumferricyanid und Ferrichlorid enthält, innerhalb 5 Minuten giebt, mit den Färbungen, die durch Lösungen von bekanntem Morphiumgehalte hervorgerufen werden. Die Präparate dürfen keine Gerbsäure enthalten und die Färbung muss sofort beobachtet werden, ehe Luft und Licht Blaufärbung bewirken können.

Notizen über Codeïnsalze bringt E. Schmidt**), und zwar zeigt er, dass die für das Codeïnhydrochlorid von Anderson aufgestellte Formel $C_{18}H_{21}NO_3 . HCl + 2H_2O$ bei 3 verschiedenen Handelspräparaten sich als richtig erwies. Eigenthümliche Unregelmässigkeiten zeigten jedoch die 3 Proben beim Erhitzen auf 100°.

A. erfuhr einen Gewichtsverlust von 2,5 % nach vierstünd. Erhitzen
B. „ „ „ „ 5,4 % „ „ „
C. „ „ „ „ 3,2 % „ „ „

Durch anhaltendes Erhitzen auf 100° (10—14 Tage lang) war der Gewichtsverlust bis auf A. = 9,52 % gestiegen
B. = 9,6 % „
C. = 9,57 %. „

Oben angeführte Formel verlangt 9,66 % H_2O.

Ebenso entsprach der Cl-gehalt des getrockneten Salzes dem aus obiger Formel sich ergebenden Werthe.

Aehnliche, jedoch noch weiter gehende Unregelmässigkeiten zeigten 3 Handelsproben von Codeïnphosphat.

Während das Präparat A. nach seinem Phosphorsäuregehalt zu schliessen, überhaupt nicht einem sauren Phosphat der Formel $C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4$ entspricht, würde das Präparat B. durch die Formel $2(C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4) + H_2O$, das Präparat C. durch die Formel $C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4 + 2H_2O$ zu charakterisiren sein.

Die von dem Verfasser durch freiwilliges Verdunsten über Schwefelsäure und durch Fällung mit Alkohol andererseits dargestellten Präparate entsprachen der Formel $C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4 + 2H_2O$. Ein aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Salz führte zu der Formel $2(C_{18}H_{21}NO_3, H_3PO_4) + H_2O$.

Ueber die therapeutische Verwendung des Codeïns entnehmen wir einer neueren Mittheilung der chemischen Fabrik von Knoll & Co. in Ludwigshafen, dass das Codeïn seiner physiologischen Wirkung nach ein milde wirkendes Morphium ist und nach dem Urtheil einer Reihe von ärztlichen Veröffentlichungen sich als ein sicher und milde wirkendes Narkoticum ohne irgend welche Neben- oder Nachwirkungen gezeigt hat. Von dem Morphium soll es sich ausser seiner erwähnten milden Wirkung noch dadurch unterscheiden, dass es auf die Darmperistaltik keinen Einfluss ausübt. Als so mildes Narkoticum ist es auch in der Kinderpraxis

*) Chemical News. 62, 77—78.
**) Apoth. Ztg. 1890, V, 366.

anwendbar, wo das Morphium meist sehr gefürchtet wird. Eine Angewöhnung soll auch bei monatelangem Gebrauche nicht erfolgen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und wird 0,03 pro dosi, 0,2 pro die verordnet; es schmeckt fast ebenso bitter wie Morphium. Als Form der Verordnung wird die der Pille, Pastille oder des Sirups empfohlen.

Pillen: Rp. Codeïni 1,0 — Extr. Gentian. — Pulv. Liquir. āā q. s. ut f. pil. 30. — Jede Pille enthält 0,033 Codeïn.

Pastillen werden so hergestellt, dass das Stück 0,02 Codeïn enthält.

Sirup: Rp. Codeïni 0,2 — Alkohol 5,0 — Sirupi 95,0. — 10 g dieses Sirups enthalten 0,02 Codeïn.

Für wässerige Lösungen wählt man, der Schwerlöslichkeit des Codeïns wegen, eines seiner Salze. Zu subcutanen Injectionen eignet sich am besten Codeïnum phosphoricum, welches sich in 4 Theilen Wasser löst.

Injection: Rp. Codeïni phosphorici 1,0 — Aqua destill. 20,0 — Acid. carbol. crist. 0,02. Ein bis zwei Spritzen zu injiciren.

Reizerscheinungen an der Injectionsstelle kommen nur selten und dann nur in unbedeutendem Grade vor.

Ueber die quantitative Bestimmung des Codeïns und Morphins von Edo Claassen*). 1. Hat man in der Lösung nur das Codeïn allein, und zwar als freie Base, dagegen keine Ammonsalze und auch keine Chlorammon zersetzenden Substanzen, so versetzt man dieselbe mit Chlorammon in einem passenden Apparate, erwärmt und bestimmt das entwickelte Ammoniak entweder durch Titration oder als Ammoniumplatinchlorid. 100 Gewichtstheile Ammoniak entsprechen 1758,8 Theilen wasserfreien Codeïns und 100 Theile Ammoniumplatinchlorid 134,36 Theilen desselben, welche, mit 1,0602 multiplicirt, den Gehalt an wasserhaltigem Codeïn angeben.

2. In allen Fällen aber verfährt man am besten in folgender Weise: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit überschüssiger Magnesia zur Trockne eingedampft, um etwa vorhandene Ammonsalze zu zersetzen und die Alkaloïde frei zu machen. Diesen Rückstand zieht man mit starkem Alkohol aus, verjagt ihn und erhitzt den mit Wasser und überschüssigem Chlorammon versetzten Verdunstungsrückstand wie unter 1. — Die im Kolben gebliebene Flüssigkeit wird angesäuert und aus der Lösung mit möglichst geringem Ammonüberschuss das Morphin gefällt, welches, auf einem gewogenen Filter gesammelt, nach dem Trocknen gewogen wird. Vortheilhaft ist es, sämmtliches Ammon aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch weiteres Abdampfen zu entfernen, um nach längerem Stehen etwa noch vorhandene geringe Mengen Morphins sammeln zu können.

Ueber das Verhalten des Codeïns gegen Morphinsalze und über die quantitative Bestimmung desselben durch Morphinsulfat von Edo Claassen**). Derselbe macht darauf aufmerksam, dass das Codeïn Morphinsulfat (wie die Morphinsalze überhaupt) unter Abscheidung des Morphins zerlegt; es ist deshalb zweckmässig, in

*) Amer. Pharm. Rundsch. 1890, 8, 41.
**) Amer. Pharm. Rundsch. 1890, 8, 40.

Mixturen mit Morphinsalzen zusammen nie Codeïn, sondern nur dessen Salzverbindungen zu dispensiren. Zur quantitativen Bestimmung des Codeïns (oder dessen Salze) durch Morphinsulfat dampft man die betreffende Flüssigkeit oder das mit Wasser übergossene Pulver mit einem Ueberschusse von Magnesia zur Trockne, rührt den Rückstand mit Wasser an und schüttelt ihn wiederholt mit alkoholfreiem Aether aus. Die Aetherlösung wird der Destillation unterworfen und der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen; die Lösung wird filtrirt und nach dem Auswaschen des Filters (wenn nöthig concentrirt) mit einem Ueberschuss von Morphinsulfat versetzt; man schüttelt Anfangs häufig, bis das Gemisch erkaltet ist, und lässt es alsdann 48 Stunden stehen. Nachdem eine Probe der klar abgegossenen Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Morphinsulfat nach eintägigem Stehen keinen Niederschlag mehr abgeschieden hat, wird das ausgeschiedene Morphin auf einem gewogenen Filter gesammelt. Das Gewicht des erhaltenen Morphins mit 0,9868 multiplicirt giebt das Gewicht des wasserfreien Codeïns an, dagegen mit 1,0462 multiplicirt das der mit 1 Mol. Wasser krystallisirten Base.

Karl Krauss*) hat *Papaverolin,* welches Goldschmiedt durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Papaverin erhielt, näher untersucht. Das freie Papaverolin wurde aus kalter verdünnter Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes durch Natriumbicarbonat unter Luftabschluss in Gestalt weisser Kryställchen abgeschieden. Das Papaverolin krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche es im Vacuum bei 100° oder im Wasserstoffstrome abgiebt. Es entspricht der Formel $C_{16}H_{13}NO_4 + 2H_2O$. Das Chlorhydrat des Papaverolins bildet feine, weisse Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich sind. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. Das Oxalat, $(C_{16}H_{13}NO_4)_2C_2H_2O_4 + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die sich radical zu kugeligen Aggregaten gruppiren. Bei der Destillation des Papaverolins über Zinkstaub, die nicht glatt verlief, gelangte Krauss neben anderen Zersetzungsproducten zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Methylisochinolins, $C_{10}H_9N$. Dasselbe unterscheidet sich von dem bereits bekannten γ-Methylisochinolin durch den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes und des Pikrates.

Umney**) zeigte, dass die von der englischen Pharmakopoe angegebene Physostigminreaction, wonach Eindampfen mit verdünnter Potaschelösung einen bläulichen Rückstand geben soll, der in angesäuerter Lösung blauroth schillert, nur bei Anwesenheit von Ammoniak eintritt.

*Solanaceenalkaloïde****). Ernst Schmidt†) berichtet *über die Bestandtheile der Wurzel von Scopolia atropoïdes.* An mydria-

*) Monatsh. f. Chemie 1890, 11, 350.
**) Pharm. Journ. 1890. p. 1061.
***) Ueber Solanaceenalkaloïde vergl. auch S. 165.
†) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 435.

tisch wirkenden Alkaloïden konnte Verfasser nach dem früher*) beschriebenen Verfahren isoliren als Hauptbestandtheil Hyoscyamin. Atropin wurde nur in geringen Mengen aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze gewonnen, während aus den ersten Theilen der durch Goldchlorid bewirkten Fällungen sehr kleine Mengen Hyoscingoldchlorid (Smp. 198—199°) durch wiederholtes Umkrystallisiren gewonnen werden konnten. Die von C. J. Bender**) aus der Wurzel von Scop. atropoïdes isolirte und als Hyoscin bezeichnete Base scheint ein anderes Alkaloïd***) zu sein, über welches Verfasser sich Mittheilungen vorbehält.

Des Weiteren theilt Verfasser Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass das Scopoletin (Chrysatropasäure) als Methyl-Aesculetin anzusehen ist. Um Aesculetin aus dem Scopoletin zu erhalten, wurde sowohl der Destillationsrückstand, wie auch das Reactionsproduct der nach Zeisel behandelten Substanz zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand wiederholt mit kleinen Mengen wässeriger, schwefliger Säure gewaschen und in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Durch Behandeln der Lösung mit wenig Bleiacetat und Entbleien des heissen Filtrats durch H_2S wurde das Aesculetin (Smp. etwas oberhalb 250°) in fast farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen rein erhalten.

Nagelvoort†) berichtet von *Atropinsulfaten* erster amerikanischer Firmen, welche einen Schmelzpunkt von 188° zeigen und die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehen. Hieraus schliesst N., dass Gemische von Atropinsulfat mit Hyoscyaminsulfat vorgelegen hätten.

Bei Untersuchung eines *käuflichen Hyoscinhydrobromids* gelangte E. Schmidt††) zu demselben Golddoppelsalze wie bei der Scopoliabase, nur lag der Schmelzpunkt etwas niedriger, nämlich bei 210—212°. Durch Zersetzung dieses Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und weitere Einwirkung von Barytwasser resultirte eine bei 106,5° schmelzende Säure (vermuthlich Atropasäure). Als weiteres Spaltungsproduct entstand hierbei eine Base, deren Goldsalz bei 222—224° schmolz. Aus den Mutterlaugen des zuerst erwähnten, bei 210—212° schmelzenden Doppelsalzes ergab sich ein bei 204° schmelzendes Salz, dessen Zusammensetzung sich der des Hyoscingoldchlorids näherte. Die Mutterlaugen hiervon führten zu einem bei 198—200° schmelzenden Salze, das identisch zu sein schien mit dem früher von E. Schmidt erhaltenen Salze aus Scopolia japonica und atropoïdes, welches Ladenburg als Hyoscingoldchlorid angesprochen.

Es erwies sich somit das zur Untersuchung vorliegende Hyoscinhydrobromid als ein nicht einheitliches Präparat und vor allem

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 139.
**) Ibidem.
***) Apoth.-Ztg. 1890, 186.
†) Amer. Journ. of Pharm. No. 3, durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 213.
††) Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 186.

als ein solches, dessen überwiegender Theil mit dem Hyoscin Ladenburgs nicht übereinstimmte.

E. Dürkopf*) hat aus sogen. Belladonnin, den eingeengten Mutterlaugen des Atropins, eigentliches *Belladonnin* dargestellt. D. digerirte das sogen. Belladonnin in saurer Lösung mit Aether und Chloroform, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen, spaltete das Atropin in Tropin und Tropasäure, während Hyoscin und eigentliches Belladonnin unverändert bleibt. Vom Hyoscin wurde das bei 200° schmelzende Golddoppelsalz dargestellt.

Atropamin nennt O. Hesse**) ein von ihm aufgefundenes Alkaloïd der Belladonnawurzel, die es bisweilen in nicht unerheblicher Menge enthält. Dasselbe ist ein farbloser harter Firniss, bei 60° leicht flüssig, wird aus seinen Salzen durch Ammoniak, Kali- und Natronlauge niedergeschlagen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und ist nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ zusammengesetzt. Es unterscheidet sich also von Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin durch Mindergehalt von $1H_2O$, hat die gleiche Zusammensetzung wie Belladonnin, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es schön krystallisirte Haloïdsalze bildet. Es ist optisch inactiv. Die Spaltung durch Barythydrat erfolgt erst nach längerem Kochen, wobei Tropin entsteht und eine Säure, die weder Tropa-, Atropa- noch Isatropasäure ist.

Atropamin soll nach O. Hesse***) keine mydriatische Wirkung besitzen, wodurch es sich ganz besonders von dem Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin unterscheidet.

Ueber die Darstellung optisch activer Tropasäure und optisch activer Atropine von A. Ladenburg und Ch. Hundt†). Nachdem verschiedene Versuche, das Atropin selbst durch Verwandlung in Salze oder durch Pilze zu spalten, erfolglos geblieben waren, versuchten die Verfasser eine Spaltung der Tropasäure und gelangten zum Ziele bei der Darstellung des tropasauren Chinins. Dasselbe wurde durch Zusatz einer verdünnten, wässerig alkoholischen Chininlösung zu einer heissen wässerigen Lösung von Tropasäure — je ein Molekül — erhalten. Es wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, wodurch beim Erkalten eine reichliche Menge mattweisser Krystalle gewonnen wurde. Die Mutterlauge schied bei sehr starker Concentration in der Kälte ein Oel aus, das nach und nach zu harten, glasglänzenden Krystallen erstarrte. Durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkte wurden die beiden Salze rein erhalten. Die mattweissen Krystalle sind rechtstropasaures Chinin, welches bei 186 bis 187° schmilzt; das linkstropasaure Chinin bildet glasglänzende, bei 178° schmelzende Krystalle. Die aus ersterem Salze dargestellte Rechtstropasäure krystallisirt aus Aether beim Verdunsten in harten, glashellen Prismen, aus Wasser in glas-

*) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 22, 3184—85.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 471.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 497.
†) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 2590.

hellen Blättern. Sie schmilzt bei 127 bis 128° und dreht 71,4° rechts. Die Linkstropasäure zeigte den Schmelzpunkt 123° und eine Linksdrehung von 61,15°. Diese beiden Tropasäuren wurden nach dem von Ladenburg früher mitgetheilten Verfahren durch Behandlung mit Tropin und Salzsäure auf dem Wasserbade in Atropine verwandelt. Aus der Rechtstropasäure wurde eine ölige Base gewonnen, die erst allmälig krystallisirte. Durch Auflösen in heissem Alkohol und Eingiessen in die fünffache Menge Wasser wurde sie gereinigt und in Gestalt weisser glänzender Nadeln erhalten, welche bei 110 bis 111° schmelzen. Das Golddoppelsalz bildet glanzlose, tiefgelbe Krystalle, die bei 146 bis 147° schmelzen (Atropingoldsalz bei 134°). Das Linksatropin wurde als krystallinisches, bei 111° schmelzendes Pulver erhalten. Das Goldsalz bildet glänzende Krystallschuppen, welche dem Hyoscyamingoldsalz ähnlich sehen, aber schon bei 146° schmelzen, während der Schmelzpunkt des letzteren bei 159° liegt.

Solanin und Solaneïn. Zum *mikrochemischen Nachweise des Solanins* empfiehlt Wotszal*) Mandelin's und Brandt's Reagens. Ersteres ist eine 0,1 %ige Lösung von Ammonmetavanadat in Schwefelsäure, welche bei Solanin eine gelbe Färbung hervorruft, die nacheinander in orange, purpurn, braun, sodann in ein reines Rothviolett und Blaugrün übergeht, worauf sie verblasst. Brandt's Reagens ist eine Lösung von 0,3 Natriumselenat in verdünnter Schwefelsäure (6 cc Schwefelsäure 8 cc Wasser), dasselbe muss vor dem Gebrauche angewärmt werden, worauf Zusatz von Solanin eine violettrothe Färbung hervorruft, die alsbald orange, gelbbraun wird und dann verschwindet. Auch Schwefelsäure allein lässt sich verwenden. — Solanin wurde in 9 Arten der Gattung Solanum sowie in 3 Scopolaarten aufgefunden; in den Knollen ist es besonders in der Umgebung der Augen vorhanden, vollkommen ausgebildete Pflanzentheile enthalten es nur in der Umgebung der Knospen und an den Ansatzstellen der Wurzeln, noch wachsende Organe sind am reichsten daran in jüngeren Geweben. Auch in den Blüthen ist in Kelch und Krone Solanin nachzuweisen, ebenso in den äusseren Zellschichten der Früchte, wo die Abnahme des Gehaltes daran erst mit eintretender Reife beginnt. Physiologisch betrachtet der Autor dies stickstoffhaltige Alkaloïd als intermediäre Bildung, nicht als Auswurfsstoff, in den Blüthen und Früchten als Schutzmittel gegen Thiere.

Jorrissey und Grosjean stellten aus Kartoffelsprossen das darin neben *Solanin* vorhandene *Solaneïn* in der Weise her, dass das Material in verschlossenem Gefässe mit Aether behandelt, die Lösung abfiltrirt, der Aether durch Abdestilliren entfernt, der Rückstand zwecks Beseitigung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Seife durch Lösen in Wasser fortgenommen wurde. Der noch bleibende Rückstand ergab nach Behandeln mit heissem Alkohol und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol

*) Pharm. Journ. and Transact. 1890, 50.

und Aether reines Solaneïn. Die frischen Sprossen, welche 90 % Wasser enthielten, lieferten 1,5 %, die trockenen aber kein mit Aether ausziehbares Alkaloïd. Als neue Solanidinreaction wird angegeben, dass eine in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Lösung in Eisessig einen Rückstand geben soll, der mit concentrirter Salzsäure und Eisenchlorid gelb wird, welche Färbung nach dem Eintrocknen in Violett übergeht.

Strychnosalkaloïde. Die Werthbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate behandelt in einer längeren Arbeit H. Beckurts*). Verfasser hat im Verein mit G. Holst die von E. Dieterich angegebene Methode zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes im Strychnosextract einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, als deren Resultat hervorzuheben ist, dass das Verfahren von Dieterich deshalb unter Umständen abweichende Resultate liefert, weil das CaO verändernd auf die Alkaloïde einwirken kann und weil es nicht ausgeschlossen ist, dass beim Ausziehen des Extractes Spuren von Kalk mitgeführt werden, die die Titration des Alkaloïdes wesentlich beeinflussen. Zur schnellen und einfachen Bestimmung der *Gesammtalkaloïde* in *Strychnossamen* und *Präparaten* schlägt Verfasser folgendes, sehr gut stimmende Resultate liefernde Verfahren vor: 10 g gepulverte *Strychnossamen* zieht man in einem Extractionsapparate mit einem Gemische von 75 Th. Chloroform und 25 Th. ammonhaltigem Weingeist aus. Nach der Entfernung des Chloroforms durch Destillation nimmt man den Rückstand mit einer Mischung von Wasser 5 cc, Ammoniak (10 %) 5 cc und Weingeist 5 cc auf und schüttelt diese Lösung dreimal mit je 20, 10 und 10 cc Chloroform aus. Nach dem abermaligen Abdestilliren des Chloroforms und Verdunstung des NH_3 auf dem Wasserbade wird der Rückstand 5 Minuten mit 15 cc $^1/_{10}$ N.-Salzsäure digerirt, filtrirt, ausgewaschen und der Ueberschuss an Säure mit $^1/_{100}$ N.-Natron (Cochenille als Indicator) zurücktitrirt, aus der Differenz der von 150 cc Salzsäure abgezogenen, verbrauchten Natronlösung ergiebt sich der Gehalt an Alkaloïd (Strychnin und Brucin zu gleichen Theilen), wenn man berücksichtigt, dass 1 cc $^1/_{100}$ N.-Salzsäure 0,00364 g Alkaloïd zu sättigen vermögen.

Zur Bestimmung der Alkaloïde in *Extractum* und *Tinctura Strychni* werden 2 g des fein zerriebenen Extractes mit 10 cc Salmiakgeist (10 % Salmiakgeist und H_2O gleiche Theile) und 10 cc Spiritus in einem Scheidetrichter bis zur Lösung geschüttelt, 20 cc Chloroform zugesetzt, $^1/_2$ Stunde unter öfterem Schütteln macerirt und diese Operation, nach dem Ablassen des Chloroforms noch 2 mal mit je 10 cc Chloroform wiederholt. Die Chloroformauszüge werden durch Destillation von Chloroform befreit, bis zum Verjagen des NH_3 erwärmt und mit 15 cc $^1/_{10}$ N.-Salzsäure einige Minuten digerirt; von ausgeschiedenem Fett und Harz abfiltrirt, das Filter genügend ausgewaschen und schliesslich der Ueberschuss an Säure mit $^1/_{100}$ N.-Natron zurückgemessen, die Berechnung ge-

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 330.

staltet sich wie unter Sem. Strychni angegeben. Liegt Tinctura Strychni als Untersuchungsobject vor, so verwendet man 50 g davon und behandelt den Verdampfungsrückstand wie das Extract.

Um in dem so ermittelten Alkaloïdgehalte der Strychnospräparate den Gehalt an Strychnin und Brucin zu bestimmen, fällt Verfasser das Strychnin in salzsaurer Lösung mit Kaliumferrocyanid, während Brucin bei dieser Operation in Lösung bleibt. Zur Ausführung des Verfahrens dampft man, zur Entfernung von störenden Verunreinigungen, die salzsaure Flüssigkeit, die von der Bestimmung des Gesammtalkaloïds zurückgeblieben ist, zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Weingeist in der Wärme auf, dampft das Filtrat des alkoholischen Auszuges zur Trockne, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, fügt $^1/_3$ Vol. Weingeist zu, übersättigt mit NH_3 und schüttelt dreimal mit je 20, 10 und 10 cc Chloroform aus: Der Rückstand der Chloroformausschüttelung wird mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ N.-Natron zurückgemessen und berechnet hieraus die angewandte Menge von Strychnin und Brucin. In dieser verhältnissmässig reinen Alkaloïdsalzlösung bestimmt man das Strychnin durch Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Ferrocyankaliumlösung (die am besten auf Strychninlösung von bekanntem Gehalt eingestellt ist), bis sich durch Eisenchloridpapier ein geringer Ueberschuss an Ferrocyankalium nachweisen lässt. Berechnet man nun die dieser Menge entsprechenden cc $^1/_{100}$ N.-Salzsäure und zieht dieselbe von dem Gesammtverbrauch ab, so erhält man aus der Differenz die für Brucin gebrauchten und aus der Multiplication derselben mit 0,0034 die Menge des vorhandenen Brucins.

Zur Kenntniss des Strychnins von H. Beckurts*). Im Gegensatz zu anderen Forschern fand Verfasser den Smp. des reinen aus Nitrat hergestellten Strychnins bei 265° und die Analyse lieferte Zahlen, die zur Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ führten. Durch Behandeln einer Lösung von 1 Mol. Strychninhydrobromid mit 2 Atom. Brom in Form von Bromwasser scheidet sich auf Zusatz von NH_3 ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der aus weingeistiger Lösung in rhombischen Tafeln (Smp. 222°) krystallisirt und der aus α-Monobromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ besteht.

Von den Salzen des Monobromstrychnins wurden dargestellt und analysirt: das *Hydrochlorid,* tafelförmige zu rosettenförmigen Aggregaten verbundene Krystalle, schwer löslich in Wasser und Weingeist; das *Platindoppelsalz,* hellgelber, krystallinischer Niederschlag, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich; das bromwasserstoffsaure Salz, kleine glänzende, verfilzte, platte Nadeln, in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich; das *Nitrat,* kleine Prismen, das *Sulfat,* welches 7 Mol. Krystallwasser enthält und lange glänzende Nadeln darstellt.

α-Monobromstrychninmethyljodid. $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3J$ wurde

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 313.

erhalten durch Erwärmen weingeistiger Lösungen von α-Monobromstrychnin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade, als weisse, perlmutterglänzende, in Weingeist, Aether, Chloroform und Wasser schwer lösliche Krystallblättchen, die beim Erhitzen verkohlen ohne zu schmelzen. Durch Digestion dieser Verbindung mit überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade wird das *α-Monobromstrychninammoniumhydroxyd* $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3OH + 4H_2O$ in Form feiner weisser Nadeln, die bei 260° verkohlen ohne zu schmelzen und in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich sind, erhalten. Der Körper färbt sich am Licht gelb und giebt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine sehr unbeständige violette Färbung.

Das *Mononitrobromstrychnin* $C_{21}H_{20}(NO_2)BrN_2O_2$ erhält man durch Eintragen von getrocknetem Monobromstrychninnitrat in das 10fache gut gekühlter englischer Schwefelsäure, Eingiessen des Reactionsgemisches nach 3tägigem Stehen in eine grössere Menge Wasser und Uebersättigen der Lösung mit NH_3. Der so erhaltene hellgelbe Niederschlag krystallisirt nach dem Auswaschen und Trocknen aus heissem verdünnten Weingeist in hellgelb gefärbten Prismen, die beim Erhitzen unter Aufblähen verkohlen und in Aceton und verdünntem Weingeist leicht, in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser schwer löslich sind. Die Base giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die Strychninreaction nicht. Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid und Platinchlorid geben in der salzsauren Lösung einen gelben, Phosphormolybdänsäure einen weissen und Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweissen Niederschlag.

Von den Salzen der Base, die schlecht krystallisiren und amorphe Massen darstellen, wurden hergestellt und analysirt: das bromwasserstoffsaure Salz, das Hydrochlorid und das Platindoppelsalz. *Amidobromstrychnin* $C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2$ bildet sich durch Reduction des Mononitrobromstrychnins (Zinn und Salzsäure) auf dem Wasserbade. Ammoniak fällt aus der von Zinn befreiten Lösung einen weissen amorphen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen, bräunlichen, oft zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten wird, die bei 140° erweichen und bei 180° schmelzen, in Chloroform, Aceton und Aether schwer löslich sind und die Strychninreaction mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht geben.

Beim Behandeln von 1 Mol. bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin mit 2 Mol. Brom in Form von Bromwasser entsteht ein gelber Niederschlag und aus dem Filtrat wird durch NH_3 Monobromstrychnin (Smp. 221°) gefällt; fügt man zu einer wässerigen Lösung des bromwasserstoffsauren Monobromstrychnins überschüssiges Brom, so wird der erwähnte gelbe Niederschlag allein gebildet, der als Bromstrychnindibromid $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_2$ anzusehen ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen krystallisirt der Körper aus warmem Eisessig in gelben, gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 130—140° sich unter Verlust von Brom

aufblähen und verkohlen. In Weingeist ist das Dibromid nur wenig zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, die sich in der Kälte nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, roth färbt unter Auftreten von Aldehydgeruch und Bildung von Bromwasserstoff. Die Lösung enthält darnach Monobromstrychninhydrobromid.

J. Tafel*) berichtet über *Strychnin* Folgendes: Strychnin nimmt leicht Jodmethyl auf, das Product ist nicht, wie Stahlschmidt annahm, das Jodhydrat, $C_{22}H_{24}N_2O_{4\frac{1}{2}}$. HJ, sondern ein Ammoniumjodid. Es geht durch Silberoxyd in eine Ammoniumbase über, die sich zu Methylstrychnin unter Wasserabspaltung umlagert. Säuren regeneriren aus dem Methylstrychnin die Salze der ursprünglichen Ammoniumbase, doch sind Salze des Methylstrychnins als vorübergehend bestehend anzunehmen.

Das Methylstrychnin giebt in verdünnter Schwefelsäure gelöst mit Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag, der nicht entsteht, wenn die saure Lösung des Methylstrychnins gestanden hat oder erwärmt wurde. Methylstrychnin bildet wieder ein Jodmethylat, aus welchem eine Ammoniumbase und durch Umlagerung dieser Dimethylstrychnin entsteht. Das hieraus gebildete Jodmethyl liefert zwar auch eine Base, sie konnte aber nicht isolirt werden. Versuche, aus den methylirten Strychninen Stickstoff abzuspalten, waren bisher erfolglos. T. hat auch die Hydrate des Strychnins untersucht und fand, dass Strychnol, welches Löbisch u. Schoop aus Strychnin und alkoholischem Natron erhielten, der Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ entspricht und daher als Strychniumonohydrat zu bezeichnen ist, während das Dihydrostrychnin von Gal u. Etard Strychnindihydrat genannt wird.

Methylstrychnin, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, enthält, frisch krystallisirt, $4H_2O$, bei 108 ° vorsichtig getrocknet, ist es wasserfrei und nimmt dann an der Luft, sogar über Chlorcalcium 2 Mol. Wasser wieder auf; Jodmethylat, $C_{22}H_{26}N_2O_3$. JCH_3, Blättchen aus siedendem Wasser, unlöslich in Aether, wenig löslich in heissem Alkohol, löslich in etwa 30 Th. siedendem Wasser, löslich in Salpetersäure mit blutrother Farbe; *Dimethylstrychnin,* $C_{23}H_{28}N_2O_3$, wird aus der vorigen Verbindung durch Ag_2SO_4 u. $Ba(OH)_2$ gewonnen und durch Alkohol vom Methylstrychnin getrennt; Prismen aus heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht löslich in heissem Wasser, kaum löslich in Aether; Oxydationsmittel bewirken blutrothe Färbung. *Dimethylstrychnin-Jodmethylat,* $C_{23}H_{28}N_2O_3$. JCH_3, bildet aus heissem Wasser Nadeln, löslich in etwa 100 Th. siedendem Wasser. Strychnindihydrat wird besser mit concentrirter Aetzbarytlösung dargestellt, man erhitzt 15 Th. Strychnin mit 30 g Baryumhydrat und 40 cc Wasser 12 Stunden auf 140°. Man filtrirt die heisse Lösung, nachdem vorher mit 2 Vol. Wasser verdünnt, vom unveränderten Strychnin ab, fällt das Dihydrat mit Essigsäure, wäscht mit Wasser und Alkohol, löst in verdünnter

*) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1890, 23, 2731—39.

Natronlauge und fällt durch Kohlensäure. Mit Natrium, Methylalkohol und Methyljodid entsteht Tetramethylstrychnindihydratjodmethylat, $C_{26}H_{37}N_2O_4J . 2H_2O$, Nadeln, die aus heissem Wasser auskrystallisiren, wenig löslich in Wasser.

Strychninhydrat zeigt ganz die Eigenschaften, welche für Strychnol angegeben sind, entspricht aber der Formel $C_{21}H_4N_2O_3 . 4H_2O$.

Die von Regnault zuerst für das Strychnin aufgestellte Formel, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ist auch von C. Stoehr*), von Neuem bestätigt worden durch die Untersuchung verschiedener Strychninsalze. Ueber den Schmelzpunkt des Strychnins lauten die Angaben der verschiedenen Forscher abweichend; Stoehr fand ihn in Uebereinstimmung mit Beckurts bei 265°. Als die Producte der Destillation von Strychnin mit Kalk ergaben sich der Hauptsache nach Wasserstoff, Aethylen, Ammoniak, Aethylamin, Scatol, β-Picolin und wahrscheinlich β-Pyridin. Zur Darstellung von Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3$, wurde das Chlorhydrat mit trockenem Chloroform übergossen und mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Das Reactionsproduct wurde zur Beseitigung der Phosphorchlorverbindungen in Wasser eingetragen, das Chloroform abdestillirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Trichlorstrychnin mit Aether ausgeschüttelt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus welchem es sich mikrokrystallinisch abscheidet. Es besitzt noch den bitteren Geschmack des Strychnins, wenn auch weniger intensiv, und giebt die Farbenreaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_2O_2Cl_3 . HCl$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern.

Ueber Brucin von L. Berend und C. Stoehr**). Das Brucin liefert bei der Destillation mit Kalk gleich dem Strychnin als gasförmige Producte Wasserstoff, Aethylen und Ammoniak, im wässerigen Destillat Methylamin statt des Aethylamins, ferner hauptsächlich β-Picolin und in annähernd gleicher Menge ein Lutidin, wahrscheinlich β-Aethylpyridin. Auch Scatol trat in geringer Menge auf, dagegen keine Chinolinbasen.

H. Beckurts***) hat in Gemeinschaft mit Fr. Haubner das *Verhalten des Brucins gegen Brom und Chlor* studirt. Wirken auf 1 Mol. Brucinhydrobromid 2 Mol. Brom in Form von Bromwasser ein, so entsteht zunächst ein violetter Niederschlag, der bald braun und schliesslich rein gelb wird, und aus dem Filtrat von diesem Niederschlage wird durch NH_3 unverändertes Brucin abgeschieden. Verwendet man auf 1 Mol. Brucinsalz mehr wie 2 Mol. Brom, so entsteht der gelbe Niederschlag gleichfalls, doch lässt sich dann im Filtrate Brucin nicht mehr nachweisen. Die kalt bereitete alkoholische Lösung des gelben Körpers, der sich als Brucintribromid oder als bromwasserstoffsaures Brucindibromid

*) Journ. f. pract. Chem. 1890, 42, 399.
**) Journ. f. pract. Chem. 1890, 42, 415.
***) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 326.

auffassen lässt, reagirt schwach alkalisch. An der Luft zerfliesst der Körper zu einem intensiv roth gefärbten Sirup; beim Erhitzen auf 150° färbt er sich unter Abgabe von Brom braun und verkohlt bei höherer Temperatur. Die warm bereitete wässerige Lösung des Bromids zeigt kirschrothe Farbe und stark saure Reaction, beim Eindampfen scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von Brucinhydrobromid $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + 3H_2O$ aus. Wenn alles Brucinsalz aus dieser Lösung ausgeschieden ist, so erhält man beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne unter reichlicher Entwickelung von HBr ein rothbraunes, sehr hygroscopisches amorphes Pulver, das sich in Wasser leicht zu einer tief rothen Flüssigkeit löst, in der sich durch $AgNO_3$ Brom nicht nachweisen lässt. In Aether und Chloroform ist der Körper, der als Dibrombrucin anzusprechen ist, unlöslich.

Dichlorbrucin bildet sich beim Lösen von Brucin in Chlorwasser; das Brucin löst sich zunächst zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Chlors nicht zum Krystallisiren zu bringen war und beim Eindampfen bis zur Trockne unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff ein rothbraunes amorphes Pulver hinterlässt. Das Dichlorbrucin ist in Wasser mit tief rother Farbe löslich, $AgNO_3$ bringt in dieser Lösung eine Fällung nicht hervor, durch Chlorwasser wird sie entfärbt, nach dem Verdunsten des überschüssigen Cl tritt die rothe Farbe wieder auf. In Aether, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol ist das Dichlorid unlöslich; beim Erhitzen bläht es sich auf und verbrennt ohne zu schmelzen.

Das Studium der beiden besprochenen Körper ist noch nicht abgeschlossen. Verfasser weist darauf hin, dass das verschiedene Verhalten des Stychnins und Brucins gegen Chlor zur Trennung beider dienen kann, da das Brucin als leicht lösliches Dichlorid in Lösung geht, während Strychninsalz unverändert zurückbleibt und in der Strychninreaction, die bei Gegenwart von Brucin durch dieses verdeckt wird, erkannt werden kann.

Ueber die Alkaloïde der Wurzeln von Stylophoron diphyllum berichtet Friedrich Selle*). Die Wurzeln wurden grob gepulvert mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, durch ein Sieb von dem Lösungsmittel getrennt und die Auszüge, nachdem sie auf den vierten Theil eingedampft waren, mit Weingeist versetzt, um schleimige Stoffe abzuscheiden. Nach dem Filtriren wurde der zurückgebliebene Schleim nochmals mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht und das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Nach Entfernen des Alkohols durch Destillation und Trennung der ausgeschiedenen harzartigen Masse von dem Destillationsrückstande wurde derselbe mit NH_3 übersättigt, und das dadurch abgeschiedene Basengemisch im lufttrocknen Zustande mit Aether behandelt. Durch Lösen des in Aether unlöslichen

*) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 96.

Rückstandes in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und Zusetzen des mehrfachen Vol. rauchender Salzsäure schieden sich braungefärbte Krystallmassen aus, die durch mehrfaches Fällen der salzsauren Lösung mit NH_3 gereinigt und schliesslich aus chloroformhaltigem Alkohol unter Benutzung von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Da das auf diese Weise erhaltene Alkaloïd, das der Verfasser Stylophorin nennt, noch immer gelb gefärbt war, so wurde seine alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, aus dem ausgeschiedenen Chlorid die freie Base abgeschieden und diese Operation mehrfach wiederholt; es schied sich schliesslich ein weisses krystallinisches Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus chloroformhaltigem Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurde, der Smp. nach dem Trocknen bei 100° war 135° C. Hinsichtlich seines Schmelzpunktes sowohl, wie seiner Zusammensetzung und seines übrigen Verhaltens zeigt das Stylophorin die Eigenschaften, wie sie E. Schmidt und A. Henschke für das *Chelidonin* angegeben haben. Beim Erhitzen von Chelidonin (Stylophorin) mit rauchender Salzsäure im Rohr drei Stunden lang auf 150° tritt fast vollständige Zerstörung des Alkaloïds ein, so dass die Versuche des Verfassers über Beziehungen zwischen Chelidonin und Morphin nach dieser Richtung hin ein negatives Resultat ergeben haben; dagegen zeigt das Chelidonin nach Versuchen des Prof. H. Meyer eine dem Morphin ähnliche physiologische Wirkung. Zur Gewinnung noch anderer Basen der Stylophoronwurzel wurde der beim Verdunsten des Aetherauszuges der Rohalkaloïde bleibende Rückstand verarbeitet, doch wurden nur geringe Mengen eines Basengemisches (Smp. 193—195° C.) erhalten, die zur Analyse nicht ausreichten; der Verfasser behält sich Mittheilungen über diese Körper, deren noch wenigstens 2 in der Stylophoronwurzel enthalten sind, vor.

Ueber Taxin von A. Hilger und Fr. Brandt*). Zur Darstellung des Taxins, des Alkaloïds von Taxus baccata, erwies sich am geeignetsten die von Marmé angegebene Methode. Blätter und Früchte werden wiederholt mit Aether behandelt, der ätherische Auszug wird durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser geschüttelt. Aus diesen sauren Auszügen wird das Taxin durch Ammoniak gefällt. Durch Wiederauflösen und neues Fällen mit Ammoniak wird es völlig weiss erhalten. Das Taxin schmilzt bei 82°, ist in Wasser nur in Spuren löslich, unlöslich in Benzol, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Taxin intensiv purpurviolett. Es hat die Formel $C_{37}H_{52}O_{10}N$ und bildet mit Säuren in Wasser lösliche, nur schwer krystallinisch zu erhaltende Salze. Nur das salzsaure Taxin wurde rein krystallinisch erhalten, und zwar in der Weise, dass in die Lösung des Taxins in wasserfreiem Aether trockenes Salzsäuregas einge-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 464.

leitet wurde, wobei sich das Hydrochlorid $C_{37}H_{53}O_{10}N$. HCl direct krystallinisch ausschied.

Ueber Veratrin von F. B. Ahrens*). Das schon von E. Bosetti (Archiv d. Pharm. 1883, 21, 81) dargestellte Golddoppelsalz ist nicht das einzige krystallisirbare Salz des Veratrins. Auch das Quecksilberdoppelsalz, $C_{32}H_{49}NO_9HCl$. $HgCl_2$, und das Pikrat, $C_{32}H_{49}NO_9$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisiren. Ersteres bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende Blättchen, letzteres scheidet sich allmälig in Krystallen ab, wenn man zu einer alkoholischen salzsauren Veratrinlösung wässerige Pikrinsäurelösung giebt. Alle drei Salze sind äusserst schwer in Wasser, dagegen ziemlich leicht in Alkohol löslich. – Platinchlorid erzeugt in der concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Veratrin einen amorphen Niederschlag, der in Alkoholäther löslich ist und beim Waschen mit Wasser zersetzt wird. — Die Spaltung des Veratrins durch Alkalien hat ebenfalls Bosetti (l. c.) schon studiert. — Bei der Spaltung mit starker Salzsäure entstehen Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, und eine glänzende, rubinrothe, nicht krystallinische Masse von schwachem Farbstoffcharakter. – Oxydationsmittel wirken sehr energisch auf das Veratrin ein. Erwärmt man es mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so wird es unter stürmischer Entwickelung von NO_2 vollständig verbrannt. — Kaliumpermanganat oxydirt es unter verschiedenen Bedingungen zu Essigsäure und Oxalsäure. — Die Oxydation mit Chromsäure lieferte Acetaldehyd und Kohlendioxyd.

Ueber die Alkaloïde der weissen Niesswurz (Veratrum album) von Georg Salzberger**). Verfasser hat die Wurzeln und die Samen von Veratrum album untersucht und hat dabei eine neue sehr giftige Base, das Protoveratrin, sowie Jervin, Rubijervin, Pseudojervin und das Protoveratridin isolirt, ausserdem beobachtete Verfasser noch mehrfach amorphe und krystallinische Alkaloïde, die aber nur in so geringer Menge erhalten werden konnten, dass von einer Untersuchung Abstand genommen wurde. Zur *Gewinnung der oben genannten Basen* hat Verfasser zwei Wege eingeschlagen: 1. *Das Barytverfahren.* Das mittelfein gepulverte Rhizom wird auf das Kg mit 300 g Aetzbaryt gemischt, mit etwa 500 g Wasser versetzt und das Gemisch mit Aether erschöpft. Durch Verdampfen der Aetherauszüge im Wasserstoffstrom bei möglichst niederer Temperatur hinterblieb ein dunkelgrüner Sirup von ausgesprochenem Anisgeruch; die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle von Jervin wurden nach dem Abwaschen mit Aether durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vom Protoveratridin getrennt.

Der vom Jervin befreite Sirup wurde zur weiteren Reinigung mit Aether versetzt, filtrirt, abdestillirt und der Aetherrückstand mit saurem Wasser ausgeschüttelt; die wässerige Lösung

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 2700.
**) Archiv d. Pharm. 1890, 228, 462.

schied ein grünes fettiges Oel aus, das zwischen 180—220° siedete und starken Anetholgeruch besass. Die salzsaure Lösung wurde mit NH_3 übersättigt und der nach dem Erhitzen entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt mit absolutem Aether behandelt, es krystallisirten auf diese Weise noch etwas Protoveratridin und Rubijervin aus, während der Aether Protoveratrin in Lösung enthielt, das indess nicht unzersetzt daraus zu gewinnen war.

2. *Das Metaphosphorsäureverfahren.* Die gepulverte Droge wird mit Petrolbenzin oder Aether von fett- und harzartigen Stoffen befreit, dann mit 80 %igem Alkohol ausgezogen und der Weingeist im Vacuum verdunstet. Das dünne Extract wird mit essigsaurem Wasser angerührt, filtrirt und das Filtrat so lange mit fester Metaphosphorsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Amorphe Stoffe, sowie Jervin und Rubijervin werden hierdurch unlöslich abgeschieden; das Filtrat hiervon wird mit NH_3 übersättigt, wiederum filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Protoveratrin scheidet sich beim Abdestilliren des Aethers aus und kann durch Trennen von der Mutterlauge, die etwas Rubijervin und Jervin liefert, durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol rein erhalten werden. Das Pseudojervin erhält man aus den mit Aether behandelten Flüssigkeiten durch Ausschütteln mit Chloroform.

Das Extract aus den Samen von Veratr. album lieferte hauptsächlich Rubijervin nebst Spuren von Jervin, ausserdem erhielt Verfasser aus Aether in wetzsteinförmigen Krystallen sich abscheidende Basen (Smp. 195—200°), die ihrer geringen Menge wegen nicht berücksichtigt werden konnten. Protoveratrin und Pseudojervin erhielt Verfasser nicht.

Das Protoveratrin. Aus concentrirten alkohol. Lösungen schiesst die Base in grossen farblosen glänzenden monoklinen Krystallen an. Wasser, Benzol, Petroläther lösen die Base nicht, sie ist wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher in kochendem Aether löslich; leichter löslich in Chloroform und kochendem 96 %igen Alkohol, in diesem mit alkalischer Reaction. Von verdünnten Säuren, ausser Essigsäure, wird die Base rasch gelöst; sie ist äusserst giftig und geringe Stäubchen bewirken heftiges Niessen; sie schmilzt bei 245 – 250° C. und ihre Zusammensetzung giebt Verfasser auf $C_{32}H_{51}NO_{11}$ an. Concentrirte Schwefelsäure löst das zerriebene Alkaloïd langsam mit grünlicher Farbe, die später in Kornblumenblau und nach einigen Stunden in violett übergeht. Mit conc. H_2SO_4 erwärmt, färbt es sich anfangs hell-, später dunkelkirschroth und entwickelt Isobuttersäuregeruch. Concentr. Salz- und Phosphorsäure wirken in gleicher Weise auf das Alkaloïd ein. Concentrirte Salzlösungen des Alkaloïds werden durch NH_3 schon in der Kälte, verdünnte erst in der Wärme, unter quantitativer Abscheidung, gefällt.

Protoveratridin stellt farblose vierseitige Plättchen (Smp. 265°) dar, die in Benzol, Petroläther und Aether unlöslich, sehr schwer

löslich in Alkohol, Chloroform, Methylalkohol und Aceton sind. Das Protoveratridin wirkt nicht niessenerregend und ist ungiftig. Concentrirte H_2SO_4 löst es anfangs mit violetter dann mit kirschrother Farbe; beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 entsteht zuerst eine hellblutrothe, später karmoisinrothe Färbung unter Auftreten von Isobuttersäuregeruch. Eine Lösung in starker Salzsäure färbt sich beim Erwärmen hellroth unter Entwicklung von Isobuttersäuregeruch. Verfasser stellt für das Protoveratridin die Formel $C_{26}H_{45}NO_8$ auf.

Untersuchung der Alkaloïde des Veratrum album unter besonderer Berücksichtigung des Veratroïdins lieferte Carl Pehkschen*). Zur Darstellung der Rohalkaloïde verfuhr Verfasser folgendermaassen: Die gepulverte Droge wurde mit der 4fachen Menge Weingeist (84 bis 85° Tr.) sechs Tage bei Zimmertemperatur digerirt, der Pressrückstand nochmals mit derselben Menge Weingeist und zuletzt mit ebensoviel Weingeist unter Zusatz von Essigsäure extrahirt. Von den vereinigten, filtrirten Auszügen wurde der grösste Theil des Alkohols bei Luftverdünnung abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser in 3- bis 4facher Menge versetzt, und die von einem harzigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der nur Harze und Farbstoffe aufnahm. Dann wurde die Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und erst mit Aether, später mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Aetherauszüge hinterliessen mikrokrystallinische Rückstände: büschelförmig gruppirte Nadeln mit sehr wenigen rhomboëderähnlichen Krystallen untermischt; die Chloroformrückstände dagegen bestanden aus dunkelgelben, glasigen, amorphen Massen, welche sich, ebenso wie die krystallinischen Aetherrückstände, mit concentrirter Schwefelsäure gelb, dann orange und schliesslich braunroth färbten. Der oben erwähnte, durch heisses Wasser bewirkte, harzige Niederschlag wurde mit Kieselguhr zu Pulver verrieben, letzteres mit 2 %iger Essigsäure extrahirt und die so gewonnene, durch Destillation concentrirte Flüssigkeit ebenso behandelt, wie obiges Filtrat vom Harzniederschlage. Es resultirte dabei noch eine geringe Menge Aether- und Chloroformrückstand mit derselben Reaction wie die entsprechenden Rückstände aus dem Hauptfiltrate. Nach dieser Darstellungsmethode wurden erhalten 1. aus Veratrum album von Thüringen 0,57 % Rohalkaloïde; 2. aus V. album von Bayern (Bamberg) 0,29 % Rohalkaloïde; 3. aus V. album von der Petersburger pharmaceutischen Handelsgesellschaft 0,66 % Rohalkaloïde und 4. aus V. viride derselben Quelle nur 0,08 % Rohalkaloïde. Die bei 1, 2 und 3 erhaltenen Rohalkaloïde verhielten sich rücksichtlich ihrer Reactionen analog; bei 2 enthielten die Aetherausschüttelungen der sauren Lösung geringe Mengen von Jervasäure, ebenso bei 4, in welchem Falle aber die rhomboëderähnlichen Krystalle fehlten, während Jervin (neben etwas Veratroïdin

*) Dissert. Dorpat 1890.

der Hauptbestandtheil der Alkaloïde von V. viride) vorhanden war. — Zur Trennung der Alkaloïde aus V. album wurden die bei 1, 2 und 3 gewonnenen Rohalkaloïde in 10 %iger Essigsäure gelöst und (nachdem diese Lösung bei saurer Reaction mit Aether gereinigt war) der mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether und Chloroform entzogen. Nach Wiederholung dieser Operation des Auflösens in Essigsäure und Ausschüttelns wurde sowohl der Aether-, wie auch der Chloroformrückstand mehrmals mit absolutem Aether behandelt und der darin unlösliche Theil in absolutem Alkohol gelöst. Die Aetherlösung enthielt eine gelbe amorphe Base (I), während sich aus der Alkohollösung zuerst rhombische Krystalle (II), später drüsenförmig angeordnete Nadeln (III) ausschieden; in der Mutterlauge davon verblieb wieder amorphe Substanz (IV). Die nähere Untersuchung dieser vier Substanzen ergab Folgendes: I. Die gelbe, amorphe, in Aether lösliche Base war der Hauptsache nach Veratroïdin, welches von geringen Mengen Jervin dadurch befreit wurde, dass die mit verdünnter Salzsäure nur schwach angesäuerte alkoholische Lösung einige Tage ruhig stehen blieb, wobei sich das krystallisirbare salzsaure Jervin abscheidet. In ganz reinem Zustande stellt das Veratroïdin eine hellgelbe, amorphe Masse dar, die sich nach dem Trocknen zu einem farblosen Pulver zerreiben lässt, welches beim schwachen Erwärmen einen spermaartigen Geruch besitzt und sich schon bei 75 bis 80° C. zu zersetzen beginnt, obwohl es erst bei 144° C. schmilzt. Der corrigirte Schmelzpunkt liegt bei 149° C.; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{53}NO_9$. In verdünnter salzsaurer Lösung wird das Veratroïdin durch die allgemeinen Alkaloïdreagentien gefällt, durch Platinchlorid und Gerbsäure aber erst in concentrirter Lösung. — Chlorjodlösung (s. Dittmar, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 18, 1612) giebt sofort einen amorphen gelben Niederschlag. — Concentrirte Schwefelsäure löst gelb-orange-kirschroth mit grüner Fluorescenz. — Concentrirte Salpetersäure: rosa-gelb. — Vanadinschwefelsäure: gelb-violett-kirschroth. — Fröhde's Reagens: gelb-schmutzigbraun. — Selenschwefelsäure: roth. — Concentrirte Salzsäure: blassrosa, beim Erwärmen farblos, beim Kochen kirschroth; verdünnte Salzsäure (11 %): rosa. — Verdünnte Bromwasserstoffsäure: ebenso. Vom Veratrin unterscheidet sich das Veratroïdin dadurch, dass es sich mit verdünnter Salzsäure rosa färbt, während Veratrin nicht gefärbt wird. Letzteres löst sich in concentrirter Schwefelsäure gelb, auf Zusatz von Bromwasser purpurfarben, Veratroïdin liefert bei dieser Reaction nur eine braungelbe Färbung. — Mit rauchender Salpetersäure verdampft, hinterlässt Veratrin einen gelben, mit alkoholischer Kalilauge sich rothviolett bis orangerosa färbenden Rückstand, während Veratroïdin sich dabei nur dunkelgelb färbt. Mit Schwefelsäure und Zucker wird Veratrin gelb, dunkelgrün, blau und endlich violett; Veratroïdin färbt sich nur braun. — Mit Chlorzink (1 : 30) langsam verdunstet, giebt sowohl Veratrin wie

Veratroïdin eine rosa Färbung. II. Pseudojervin (?) d. h. das in rhombischen Krystallen erhaltene Alkaloïd (0,006 % der Wurzel) hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{49}NO_{12}$, schmilzt nach vorhergehender Gelbfärbung bei 259° C. (corrig.). Es wird von Phosphormolybdänsäure (1 : 10000), Kaliumquecksilber- und Kaliumwismuthjodid (1 : 6000), Phosphorwolframsäure (1 : 2000), Jodjodkalium (1 : 8000), Bromwasser (1 : 3000), Pikrinsäure und Brombromkalium (1 : 1000), Kaliumkadmiumjodid und Goldchlorid (1 : 800) gefällt. Platinchlorid und Gerbsäure geben nur in sehr concentrirten Lösungen Niederschläge. Chlorjodlösung giebt eine gelbe, in einigen Tagen krystallinisch werdende Fällung. Farbenreactionen giebt dieses Alkaloïd nicht, nur wenn es mit Spuren von Veratroïdin oder Jervin verunreinigt ist, liefert es die von Wright und Luff für Pseudojervin und Rubijervin angegebenen Färbungen. III. Jervin, aus heissem Alkohol in weissen, bei 237° C. schmelzenden Nadeln erhalten, wird in essigsauren Lösungen durch die allgemeinen Alkaloïdreagentien gefällt, durch Platinchlorid und Gerbsäure aber nur in stärkerer Concentration. Chlorjodlösung liefert sofort einen krystallinischen gelben Niederschlag. Concentrirte Salzsäure löst farblos; die allmälig rosa werdende Lösung geht beim Kochen in schmutzig gelb über. — Concentrirte Schwefelsäure und Zucker: violett, dann blau; — der Verdampfungsrückstand mit rauchender Salpetersäure färbt sich mit alkoholischer Kalilauge nur dunkelgelb. — Concentrirte Salpetersäure löst farblos, dann allmälig rosa, endlich gelb. Fröhde's Reagens: gelbgrün. — Concentrirte Schwefelsäure: gelbgrün, später dunkelgrün ohne Fluorescenz. — Das Jervin hat die Formel $C_{14}H_{22}NO_2$, giebt ein schön krystallisirendes salzsaures Salz und ein ebenfalls krystallisirbares saures Sulfat. IV. Sonstige alkaloïdische Substanzen: Die Mutterlaugen von II und III enthielten eine amorphe Base, die möglicherweise mit dem Veratralbin von Wright und Luff identisch, vielleicht aber auch nur ein Gemenge der unter I, II und III beschriebenen Alkaloïde mit Harz ist. Bei der physiologischen Prüfung des Veratroïdins, Pseudojervins (?) und Jervins fand Kobert, dass die erst genannte Base, welcher theilweise die typischen Veratrinwirkungen zukommen, am stärksten, das Pseudojervin (?) schwächer und das Jervin am schwächsten wirkt. Die Wirkungen des Veratroïdins im Vergleiche zum Veratrin bilden den Gegenstand der von B. Lövensohn im pharmacologischen Institute zu Dorpat ausgeführten Dissertation (1890); den Schluss der vorliegenden (aus dem pharmaceutischen Institute zu Dorpat) stammenden Arbeit bilden einige Angaben und Reactionen der Jervasäure, welche im Veratrum viride reichlicher enthalten ist, als im V. album und schon früher von H. Weppen, dann von E. Schmidt eingehender studiert worden ist.

IX. Glykoside.

Aesculin. Nach Berichten auf einer Versammlung der austral. Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Melbourne ist *Aesculin*, welches in den verschiedenen Aesculusarten, ausserdem in der Wurzel von Gelsemium sempervirens und der sogenannten China indica, der Rinde von Hymenodictyon excelsum nachgewiesen ist, auch in den Blättern von Bursaria spinosa aufgefunden*).

Tufanow**) berichtet über *Cyclamin*, das er, nach De Luca und Martius dargestellt, als weisses, sich bräunendes, bei 236° schmelzendes, lockeres, geruchloses Pulver erhielt, welches in Wasser 1 : 300 löslich ist, ferner löslich in verdünnten, wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Terpenthinöl und anderen äther. Oelen. Es gehört in seinem pharmakologischen Verhalten zur Gruppe des Saponins. In seiner Wirkung vom Magen aus ähnelt es dem Senegin, im Uebrigen wirkt es blutzersetzend; das Hämaglobin wird von den grösstentheils zerfallenen Blutkörperchen getrennt, und Blut und Myosin gerinnen, wodurch sich das Cyclamin scharf von der Quillajasäure, von Sapotoxin und Senegin unterscheidet. Cyclamin ist ein heftiges Gift, welches unbedingt den Tod wohl aller höheren Thiere durch Erstickung herbeiführt.

Cyclamin oder dessen Spaltungsproducte sind im Harn und in den Faeces der damit vergifteten Thiere nicht nachzuweisen.

Ueber das Condurangin von Georg Inkna***). Verschiedene Autoren haben sich vor einer Reihe von Jahren bereits mit dem chemischen Studium der Bestandtheile der Condurangorinde befasst, so hat Vulpius nach dem von Tanret für die Darstellung des Vincetoxins angegebenen Verfahren aus der Rinde ein aus zwei, sich hinsichtlich ihrer chemischen Reactionen nahestehenden, ihrem physikalischen Verhalten nach aber verschiedenen Glykosiden zusammengesetztes Gemenge isolirt, welches er Condurangin genannt hat. Ferner haben Flückiger und Schmiedeberg ein Alkaloïd erhalten, welches aber in der Rinde nur in sehr minimalen Mengen enthalten zu sein scheint. Inkna endlich, welcher besonders die pharmakologische Seite der Condurangoprincipe berücksichtigte, hat die Rinde, aus welcher nach Tanret's Methode das Condurangin mit Wasser bereits abgeschieden war, nochmals mit 95 %igem Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und den Rückstand in Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser und etwas Sodalösung versetzt und auf diese Weise ein, wie das Condurangin, toxisch wirkendes Harz isolirt. Condurangin in Eisessig gelöst, mit Wasser und Sodalösung versetzt, giebt keinen Niederschlag; es war daher auf diesem Wege

---

*) Durch Apoth.-Ztg. 1891, 6, 137.

**) Arb. a. d. pharm. Inst. Dorpat; durch Rep. d. Pharm. 1, 176.

***) Arbeiten aus dem Pharmak. Institute zu Dorpat 1890, Heft IV.

eine Trennung von Glykosid und Harz gut ausführbar. Zu den von Vulpius im Archiv 1885 p. 299 angegebenen Eigenschaften des Condurangins fügt Inkna noch folgende:

Das Condurangin, ein amorphes Pulver, enthält im lufttrockenen Zustande 4,2 % Wasser und 0,8 % Mineralbestandtheile und ist stickstofffrei, es löst sich in Wasser langsam auf; die Lösung schäumt stark beim Schütteln, bei längerem Aufbewahren schimmelt sie. Versetzt man die wässerige Lösung mit verdünnten Säuren, so werden nach einiger Zeit bereits in der Kälte geringe Mengen Glykose abgespalten, wobei die Lösung leicht getrübt wird. Freie Glykose ist in der frischen, neutralen Conduranginlösung nicht vorhanden. Autor hat versucht, den Procentgehalt der Glykose, welche beim Kochen der Glykosidlösung mit verdünnten Mineralsäuren abgespalten wird, zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde eine 2 %ige Glykosidlösung mit 1 %iger H_2SO_4 in einer gut verschlossenen Flasche 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die ganze Lösung verwandelte sich anfangs in eine ziemlich feste Gallerte, welche beim weiteren Kochen sich unter Abscheidung eines festen, harzartigen Körpers wieder verflüssigte. Nach 5stündigem Kochen betrug die Menge der abgespaltenen Glykose, welche jedoch mit Traubenzucker nicht identisch ist, 13,15 % des verwendeten wasserfreien und aschefrei gerechneten Glykosides. Ein zweiter Versuch ergab 13,18 Glykose. Beim Kochen mit 1,5 %iger H_2SO_4 wurden 13,49 % Glykose gefunden. Aus weiteren Versuchen berechnet Autor, dass die abgespaltene Glykose, welche nicht gährungsfähig ist, auf Fehling'sche Lösung so wirkt, wie 14 % Traubenzucker es thun würden. Wie bereits von Vulpius angegeben, trübt sich die wässerige Conduranginlösung beim Erwärmen stark, so dass schon eine 2 %ige Lösung in eine ziemlich feste Gallerte verwandelt wird; bei weiterem Erhitzen verflüssigt sich diese Gallerte wieder unter Abscheidung eines zusammengeballten, harzig aussehenden Körpers, der auf der ziemlich klaren, nur leicht opalisirenden Lösung schwimmt. Es verhält sich somit das Condurangin, was das Gerinnen seiner wässerigen Lösung beim Erwärmen betrifft, ähnlich wie das Eiweiss; es scheint ein grosses Molekulargewicht zu besitzen, da es durch thierische Membranen nicht dialysirbar ist, und verhält sich in Bezug auf letztere Eigenschaft wie das Sapotoxin und die Quillajasäure. Da die Condurangorinde in der Praxis oft in Form eines Decoctes verordnet wird, so schien es dem Autor von Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob beim Kochen der wässerigen Conduranginlösung das ganze Glykosid ausgefällt wird oder ob ein Theil noch in Lösung bleibt, und wie sich die beiden Antheile zu einander und in Bezug auf die toxikologische Wirkung verhalten. Zu diesem Zwecke wurde 1 g wasser- und aschefreien Glykosides in 2 %iger wässeriger Lösung so lange gekocht, bis sich die anfangs entstandene Gallerte wieder verflüssigte und auf der Oberfläche der klaren Lösung ein zusammengeballter Körper ausschied. Es zeigte sich, dass beim Kochen

23,31 % Glykosid in Lösung zurückgeblieben war, während sich 76,69 % abgeschieden hatten. Die abgeschiedene Masse löste sich aber nach und nach in kaltem Wasser vollständig wieder auf. Es zeigte sich ferner, dass der beim Kochen in Lösung gebliebene Antheil relativ ungiftig war, während eine zehnfach kleinere Dosis (= 0,05 mg) des ausgeschiedenen Antheiles bei einer Katze schwere Vergiftungserscheinungen hervorrief; es wird dadurch bewiesen, dass das Condurangin aus mindestens zwei nicht nur chemisch und physikalisch, sondern auch physiologisch verschiedenen Substanzen zusammengesetzt ist. Das eine Glykosid ist relativ ungiftig, fällt beim Kochen in wässeriger Lösung nicht aus und spaltet beim Kochen mit Mineralsäuren viel Glykose ab, während das andere ziemlich stark giftig ist, weniger Glykose abspaltet (Autor fand, dass letzteres Glykosid 11,85 %, das in Wasser beim Kochen in Lösung bleibende aber 19,3 % Glykose abspaltete) und beim Kochen in wässeriger Lösung ausfällt. Autor fand ferner, dass das Condurangin noch ein Harzglykosid zu enthalten scheint, welches in der wässerigen Lösung des Condurangins löslich ist, derselben mit Aether entzogen werden kann und beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet. Endlich isolirte Autor aus der mit Wasser extrahirten Rinde, wie oben bereits angedeutet, noch ein glykosidisches Harz, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol löslich, in Petroläther wenig, in Benzin zum grössten Theile löslich ist, und nach 18stündigem Kochen mit 1 % H_2SO_4 3,3 % Glykose abspaltete, in verdünnten Alkalien löslich war, aus welchen Lösungen Säuren das Harz wieder abschieden. Autor glaubt, dass dieses Harz trotz der fehlenden sauren Reaction als Harzsäure anzusprechen sei, neigt aber gleichzeitig der Ansicht zu, dass auch hier wieder ein Gemenge von Körpern vorliege. Kochen mit Barythydrat hob die giftige Wirkung des Harzes nicht auf, was bekanntlich bei Jalapin der Fall ist.

Diesen Beobachtungen des Autors hat L. Reuter noch Folgendes hinzugefügt.

Ein von ihm untersuchtes „Condurangin des Handels", welches er der Güte des Herrn Professors Flückiger verdankt, wurde aus ca. 4 Antheilen zusammengesetzt gefunden: geringe Antheile lösten sich in Petroläther; etwa $^3/_5$ in Aether, eine Substanz, welche Referent als ätherlösliches Glykosid bezeichnen möchte; etwa $^2/_5$ in Alkohol — das wasserlösliche Glykosid vorstellend; unlöslich hinterblieben Spuren eines schwach alkalisch reagirenden Körpers.

Das in Aether lösliche Glykosid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das Spaltungsproduct aus 0,41 g des ätherlöslichen Glykosides gab an Petroläther ca. 3 mg, an Aether 0,05 g einer neutral reagirenden grün fluorescirenden Substanz, an Alkohol 0,1 g eines nur schwach fluorescirenden Körpers, an Chloroform endlich 0,25 g eines nicht fluorescirenden Körpers ab. Das zweite Glykosid ist in Aether unlöslich, löslich in Wasser und Alkohol. Beide Glykoside sind stickstofffrei, wie auch Inkna festgestellt hat. Es schien dem Referenten von Interesse, die Ele-

mentaranalyse der beiden in grösserer Menge (bis 1,5 %) in der Condurangorinde enthaltenen Glykoside feststellen zu lassen. Mr. Butler, welcher die Freundlichkeit hatte, auf Veranlassung von Herrn Professor Flückiger die Elementaranalysen von Präparaten des Referenten, wie von solchen, welche Herr Professor Flückiger liebenswürdig zur Verfügung stellte, fand folgende Zahlen:

1. Aetherlösliches Glykosid:

	C	H
	64,41	8,33
	64,91	8,48
	64,91	8,20
	62,24	8,51
	62,46	8,25
Durchschnitt	63,78	8,35

2. Wasserlösliches Glykosid:

	C	H
	59,31	8,77
	59,59	7,95
	60,03	8,71
	62,14	8,23
	62,74	8,77
	63,81	7,55
Durchschnitt	61,27	8,33

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass Reuter's Präparate keine vollständig homogenen gewesen waren, und sprechen die Analysenresultate dafür, dass in der That die Trennung der Condurango-Principe mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft zu sein scheint und durchaus nicht so leicht durchfürbar ist, als man annahm. — Lediglich eine durchaus systematische und eingehende chemische Untersuchung der Condurangorinde, welche auf Grund zahlreicher experimenteller Zahlendaten jeden Bestandtheil der Droge exakt definirt und charakterisirt, kann endgültigen Aufschluss darüber geben, wie viel Glykoside, wie viel Harzglykoside, wie viel Harze in der Rinde enthalten sind, sowie auch die Natur des Alkaloïdes feststellen.

Bezüglich der physiologischen Wirkung des Condurangins stellte Inkna Folgendes fest:

1. Das Condurangoharz, d. h. das Harzglykosid, besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie das Condurangin; vielleicht wirkt letzteres etwas weniger stark als ersteres;
2. die Einwirkung des Trypsins resp. eines Pankreasauszuges hebt die Giftigkeit des Condurangins nicht auf;
3. die tödliche Dosis für Hunde und Katzen ist bei directer Einführung ins Blut 20 bis 24 mg pro Kilo Thier, bei stomachaler Anwendung ist die tödliche Dosis = 40 bis 45 mg; jedoch erbrechen die vergifteten Thiere dabei, so dass, obgleich das Erbrechen erst spät eintritt, möglicherweise auch ein Theil des Giftes mit erbrochen wird. Für Vögel (Hühner) ist die tödliche Dosis bei subcutaner

Applikation etwas unter 100 mg pro Kilo Thier, für Kaninchen 300 mg pro Kilo, also bedeutend grösser als bei Fleischfressern, für Meerschweinchen dagegen bei stomachaler Applikation nur 50 mg pro Kilo Thier, d. h. die Dosis ist fast dieselbe wie bei Fleischfressern. Die Vergiftungssymptome sind im allgemeinen: Erscheinungen von Seiten des Centralnervensystems, bei kleineren Dosen auffallende Veränderung des Ganges der Versuchsthiere, zunächst Schwächung der hinteren Extremitäten, unsicherer, unbeholfener Gang, Wackeln mit dem Hinterkörper, Einknicken, ja sogar Umfallen (Störung der Koordination). — Daran schliesst sich Erhöhung der Sehnen- und Hautreflexe, Herabsetzung der Fresslust, ja nicht selten Salivation und Erbrechen. Bei grösseren Dosen ist ein Erregungs- und ein Lähmungsstadium beobachtet worden; hierauf folgt starke Salivation und mehrmaliges Erbrechen, dann plötzlich auffallende Steifigkeit in den Extremitäten, heftige Krampfanfälle, Beschleunigung der Respiration und Herzaktion, Pupillenerweiterung während der Krämpfe, welche durch Curare, Chloroform, Morphin und Chloralhydrat aufgehoben werden können. Sensibilität und Bewusstsein bleiben erhalten. Endlich tritt der Tod während eines Krampfanfalles ein oder in Folge zunehmender Schwäche, wahrscheinlich durch Lähmung der Respiration;

4. Condurangin besitzt weder die Fähigkeit, die Blutkörperchen aufzulösen, noch übt es einen Einfluss aus auf die Gerinnung des Blutes, noch auch beeinflusst es das spektroskopische Verhalten desselben;
5. das Condurangin scheint nicht auf das Rückenmark, sondern auf das Gehirn resp. die Medulla oblongata zu wirken; auch ist das Erbrechen bei Conduranginvergiftung centralen Ursprungs und wird nicht vom Magen aus auf reflektorischem Wege ausgelöst;
6. Condurangin hat weder auf das Herz, noch auf die Blutgefässe irgend welchen Einfluss;
7. sowohl bei den willkürlichen Muskeln, als auch bei den motorischen Nerven wird durch den Kontakt mit der Conduranginlösung anfangs eine Steigerung der elektrischen Erregbarkeit hervorgerufen, die aber je nach der Concentration der Conduranginlösung dann wieder mehr oder weniger rasch abnimmt, bis schliesslich das betreffende Organ abstirbt.

Es wäre nicht ganz unmöglich, sagt Autor, dass das Condurangoglykosid auch bei der geringen Concentration, wie sie bei der Condurangovergiftung oder bei Darreichung eines Condurangopräparates zu therapeutischen Zwecken im Körper vorhanden ist, eine gewisse erregende und belebende Wirkung auch auf die peripheren Nerven und den Muskelapparat ausübt;

8. Condurangin übt auch bei grosser Dosis keinen Einfluss auf die Darmperistaltik aus.

Am Schlusse seiner werthvollen Abhandlung weist Autor noch darauf hin, dass man sterilisirte Lösungen des Harzglykosids auch in zugängliche grosse Tumoren (Carcinome) der verschiedensten Organe in milli-, ja centigrammatischen Dosen einspritzen kann, ohne dem Patienten dadurch zu schaden, und empfiehlt den Chirurgen, diese interessanten Versuche fortzusetzen.

Wirksamkeit verschiedener Digitaline von G. Bardet*) Das krystallisirte und das amorphe Digitalin des französischen Codex sind ganz in Chloroform löslich. Beide besitzen gleiche Wirksamkeit und gleiche Wirkung. Das deutsche Digitoxin erwies sich in Chloroform nur theilweise löslich und zeigte eine zwei- bis dreimal schwächere Wirkung als obige Präparate. Das französische Digitaleïn und das deutsche Digitalin sind beide in Wasser löslich, nicht aber in Chloroform. Es sind keine fest definirten Körper. Sie besitzen ähnliche Wirkung und fast gleiche Wirksamkeit, jedoch ist dieselbe um das Zwanzig- bis Fünfunddreissigfache schwächer als die des chloroformlöslichen Digitalins; auch scheint ihre Wirkung auf das Herz nicht ganz mit der des letzteren übereinzustimmen.

Untersuchungen über krystallisirtes Digitalin von Arnaud**). Die Analogien des krystallisirten Digitalins mit dem Tanghinin sowohl in chemischer wie physiologischer Beziehung haben Arnaud veranlasst, das Studium des Digitalins nochmals aufzunehmen, ehe er seine Untersuchungen über Tanghinin weiter fortsetzte.

Seine neuesten Untersuchungen erstreckten sich auf zwei Digitaline verschiedener Provenienz, auf ein von Adrian hergestelltes und ein aus 20 kg Vogesen-Digitalisblättern nach dem Verfahren von Nativelle gewonnenes Präparat. Beide Präparate zeigten ein durchaus gleiches Verhalten. Der Schmelzpunkt bewegte sich zwischen 243 und 245°; die Löslichkeit in Alkohol ist bei 14° genau gleich 0,650 g in 100 cc absolutem Alkokol. Aus den Versuchen geht hervor, dass das krystallisirte Digitalin in chemischer Beziehung einen bestimmten Körper darstellt und dass daher die Bezeichnung Digitoxin für das reine Product überflüssig ist. Das krystallisirte Digitalin scheint der Typus einer Reihe von analogen Körpern zu sein, unter die auch das Tanghinin zu rechnen ist, und die bei gewissen Einwirkungen krystallisirte Derivate liefern, deren Studium Verfasser weiter fortsetzen wird.

Zusammensetzung des Digitonins von H. Kiliani***). Das amorphe, in Wasser lösliche Digitalin des Handels enthält neben dem in pharmakologischer Beziehung wichtigsten Bestandtheil, dem Digitoxin, welches beim Erhitzen mit Säuren keinen Zucker

*) Bull. Soc. Roy. de Pharm. 1890, 28.
**) D. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 454.
***) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1890, 23, 1555.

liefert, mindestens noch 3 Glykoside, das Digitonin, Digitalin und Digitaleïn, von welchen das erstgenannte in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist. — Kiliani benutzte zu seinen Arbeiten als Ausgangsmaterial ein käufliches, in Wasser nahezu vollständig lösliches Digitalin. pur. pulv. der Firma C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof. Das Präparat zeigte beim Frosch in einer Dosis von 2 mg die unterste Grenze der Wirksamkeit; es gehörte also zu den schwächer wirksamen Arzneimitteln dieser Art. — Kiliani versuchte zunächst die Spaltung der Glykoside vermittelst Emulsins, aber selbst nach stundenlanger Digestion konnte eine Reaction nicht nachgewiesen werden. Unter dem Einflusse von verdünnten Säuren bilden sich aus den Digitalisglykosiden je nach den gewählten Versuchsbedingungen verschiedenartige Spaltungsproducte. Verfasser löste 1 Theil käuflichen Digitalins in 10 Theilen Wasser, versetzte mit 1 Theil concentrirter Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und erhitzte 6 Stunden im Wasserbade. Hierbei setzte sich ein hellgrauer Niederschlag ab, welcher von der Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. 1. Lösliche Spaltungsproducte. Die bei der in angegebener Weise erfolgten Verarbeitung von 900 g Digitalin erhaltene wässerige Lösung wurde durch Silberoxyd von der Salzsäure befreit und das Filtrat zum dünnen Sirup eingedampft. Derselbe erstarrte in einigen Wochen über Schwefelsäure vollständig zu einer gelblichen harten Masse. Durch halbstündiges Kochen derselben mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol am Rückflusskühler, Absaugen, Auswaschen und Trockenpressen des Rückstandes wurde ein noch hellgelb gefärbter Zucker erhalten, welcher sich als lediglich aus Galaktose bestehend erwies. Die methylalkoholische Lösung lieferte beim Verdunsten über Schwefelsäure ebenfalls einen Zucker, und zwar Dextrose neben geringen Mengen Galaktose. Es ist hierdurch der bestimmte Beweis geliefert, dass bei der Spaltung des käuflichen amorphen Digitalins Galaktose und Dextrose entstehen, und zwar, wie weitere Versuche schliessen lassen, in gleich grossen Mengen. 2. In Wasser unlösliche Spaltungsproducte. Der in Wasser unlösliche Zersetzungsrückstand des Digitalins beträgt etwa 50 %. Die im trockenen Zustande hell ziegelfarbene Masse wurde in Chloroform gelöst, das Chloroform abdestillirt, wobei sie in Gestalt grobkrystallinischer, dunkelgefärbter Krusten erhalten wird, welche beim Erhitzen mit 93 %igem Alkohol am Rückflusskühler an jenen hauptsächlich die schmierigen Beimengungen abgeben und durch Absaugen, Auswaschen mit Alkohol und häufiges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten werden. Die so in freien oder zu Warzen vereinigten Nadeln erhaltene Masse erwies sich als das Digitogenin Schmiedeberg's. Das Digitogenin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, es erweicht ganz allmälig gegen 250°. Es ist in 35 Theilen kochenden, aber erst in mehr als 100 Theilen kalten Alkohols von 93 % löslich. Alkoholische Kalilauge veranlasst die Bildung einer in Alkohol schwer löslichen, stark alkalisch reagirenden und

in Nadeln krystallisirenden Kaliumverbindung. Die Untersuchung ergab für das Digitogenin Zahlen, welche der Zusammensetzung $(C_5H_8O)n$ entsprechen; die Zusammensetzung mehrerer gut krystallisirter Derivate, über welche Kiliani demnächst berichten wird, deutet auf die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ hin. — Aus 100 Theilen Digitalin erhielt derselbe regelmässig 17 Theile Digitogenin, ungefähr ebensoviel als von jeder der beiden Zuckerarten. Dieses Resultat bestätigt die Angabe Schmiedeberg's, wonach das käufliche amorphe Digitalin in der Hauptsache aus Digitonin besteht. Lässt man für das Digitogenin die eben erwähnte Formel $C_{15}H_{24}O_3$ gelten, so ergäbe sich unter Berücksichtigung der Abspaltung gleicher Moleküle Dextrose und Galaktose für das Digitonin die Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ und für dessen Spaltung die Gleichung:



$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{27}H_{44}O_{13}} + 2H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{15}H_{24}O_3} + \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Eine endgültige Entscheidung über die Formel des Digitonins lässt sich natürlich erst treffen, wenn es gelungen ist, dies Glykosid selbst in unzweifelhaft reinem Zustande zu erhalten.

Ueber Frangulin von Thorpe und Robinson*). Thorpe und Robinson befreiten zur Darstellung des Glykosids Frangulin die Rinde durch Ausziehen mit einem niedrig siedenden Petroleum von dem Pflanzenfett und behandelten dann mit Methylalkohol, wodurch das Frangulin mit dem Harz zusammen ausgezogen wird. Dieser Auszug wurde mit Bleiacetat behandelt, um die Gerbsäuren niederzuschlagen, und nachdem der Bleiüberschuss im Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde das Frangulin daraus erhalten. 14 Pfund Rinde gaben ungefähr $5^1/_2$ g Frangulin. Die Resultate von sieben Proben des auf verschiedene Arten gereinigten und bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Frangulins ergaben übereinstimmend eine der Formel $C_{22}H_{22}O_9$ entsprechende Zusammensetzung. Das Frangulin wurde hydrolisirt und das gelbe, in Wasser unlösliche Product analysirt; zwei Proben durch Krystallisiren aus Alkohol und Trocknen bei 120° und zwei Proben durch Krystallisiren aus Benzin und bei 180° getrocknet ergaben als Formel $C_{15}H_{20}O_5$. Ein in Wasser lösliches und Fehling'sche Lösung reducirendes Phenylhydracinderivat wurde aus dem Producte hergestellt und mit dem aus Glykose hergestellten verglichen, zeigte aber gänzlich verschiedene Eigenschaften, woraus geschlossen wurde, dass das lösliche Product der Hydrolyse nicht Glykose ist.

Ueber Sapotoxin von Dmitrij Pachorukow**). Bisher hat man das Saponin für einen einheitlichen Körper von konstanter Zusammensetzung gehalten; erst in den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass zwar Saponine verschiedener Pflanzen, nach der gleichen Methode hergestellt, bei ihrer Analyse identische

*) Chem. News 1890, Vol. 61, No. 1572.
**) Arbeiten aus dem Pharmak. Institute zu Dorpat 1890, I.

Zahlen geben, wenn sie aber aus ein und derselben Pflanze nach verschiedenen Methoden dargestellt wurden, grosse Unterschiede zeigen. So betrachteten die einen das Saponin als heftiges Gift; nach den Untersuchungen anderer aber, wie Böhm und Dragendorff, dann auch von Stütz, soll das Saponin um so unwirksamer sein, je reiner es ist. Kobert hat bereits im Jahre 1887 gezeigt, dass die Rochledersche Methode der Reinigung des Saponins durch Barytfällung pharmakologisch werthlos ist, denn sie hebt die Wirkung des Saponins mehr oder weniger auf; er bewies dies dadurch, dass er das nach der Schrader'schen Methode bereitete Saponin, von dem er sich überzeugt hatte, dass es äusserst giftig war, mit Baryt behandelte und nach Entfernung des letzteren wieder vollständig reines Saponin erhielt, welches er Thieren injicirte. Dabei stellte sich heraus, dass solches Saponin seine giftige Wirkung ganz eingebüsst hatte. Ferner bewies Kobert, dass auch die Regenerirung des Saponins aus der Acetylverbindung ebenso sicher wie mehrmalige Fällung und Eindunstung mit Barythydrat die giftigen Eigenschaften des Handelssaponins vollständig vernichtet. Drittens machte Kobert, nachdem er Saponin nach der Schrader'schen Methode bereitet und sich von der giftigen Wirkung desselben überzeugt hatte, auch hier eine merkwürdige Entdeckung. Früher beachtete man bei der Bereitung des Saponins nur den Niederschlag, welcher sich in der Kälte aus dem Alkohol ausschied, das Filtrat aber warf man weg. Kobert untersuchte aber letzteres an Thieren und fand, dass auch dieses sehr giftig ist. Er gelangt daher zum Schlusse, dass das Saponin der verschiedenen Autoren überhaupt nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen ist, von denen keine als Verunreinigung angesehen werden kann, und die vielleicht Glieder einer Reihe sind. Endlich untersuchte Kobert diese beiden giftigen Stoffe, schied sie von einander und nannte den einen Quillajasäure, den anderen Sapotoxin, während er den Ausdruck Saponin nur für das gänzlich unwirksame Product, welches man z. B. nach dem Stützschen Acetylverfahren erhält, gelten lässt.

Die Quillajasäure, welche die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ hat, untersuchte Kobert schon 1887, während Autor sich mit der Darstellungsweise und der chemischen und pharmakologischen Prüfung des Sapotoxins befasste. Zur Darstellung des Sapotoxins hat Autor 200 g feingeschnittener Quillajarinde fünf- bis sechsmal je eine Stunde lang mit 1 Liter Wasser auf freiem Feuer im Kessel gekocht, die wässerigen Dekokte gemischt, welche eine graubraune, dickliche Flüssigkeit darstellen.

Durch Zusatz von überschüssigem, neutralem Bleiacetat werden dann die Farbstoffe sowie die Quillajasäure ausgefällt, der Niederschlag hierauf auf dem Filter wiederholt mit bleiacetathaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat, nachdem man sich überzeugt hat, ob Bleiacetat in demselben keinen Niederschlag

mehr hervorruft, also frei ist von Farbstoffen und Quillajasäure, auf dem Wasserbade eingedampft und mit einem Ueberschuss von Bleiessig versetzt. Nach und nach, besonders bei längerem Stehen in der Wärme, scheiden sich weisse Flocken ab, welche eine Verbindung von Sapotoxin mit Bleioxyd vorstellen, das Filtrat aber enthält eine Laktosinsubstanz.

Das Sapotoxin-Bleioxyd wird auf dem Filter zuerst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, hierauf unter Wasser durch H_2S entbleit. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade fast zur Trockne und fügt zu der so erhaltenen sirupartigen, gelblichen Masse ein Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 4 Theilen Chloroform und kocht das Gemisch. Der grösste Theil des Sapotoxins geht dabei in Lösung, Salze und Farbstoffe aber bleiben ungelöst. Man filtrirt heiss, kocht den erhaltenen Niederschlag wieder mit dem Alkohol-Chloroformgemisch und wiederholt diese Operation fünf- bis sechsmal, d. h. so lange, bis Aether im Filtrate keine Trübung mehr erzeugt.

Die sämmtlichen Filtrate werden nun mit überschüssigem Aether gemischt, wodurch Sapotoxin gefällt wird, welches sich nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 zu einem feinen weissen Pulver zerreiben lässt, fast aschefrei ist und eine fast ganz neutrale Reaction besitzt. Das Filtrat der Flüssigkeit, aus welchem Sapotoxin ursprünglich mit Bleiessig gefällt wurde, enthält nach Autor keine Spur einer giftigen Substanz mehr, dagegen gelang es, durch Fällung mit ammoniakalischem Bleiacetat ein Kohlehydrat zu isoliren, welches eine weisse Farbe besitzt und identisch zu sein scheint mit dem von Arthur Meyer in den Sileneen entdeckten Laktosin. Grössere Mengen Sapotoxin stellte sich Autor aus dem nach der Schrader'schen Methode dargestellten Saponin von Gehe und Merck her, welches letztere in der That 40 % Sapotoxin enthielt.

Sapotoxin stellt ein weisses, undurchsichtiges, amorphes Pulver vor, dessen Staub heftiges Niessen erzeugt, das ferner, auf 150° erhitzt, sich gelbbraun färbt, in Wasser, sowie in kohlensauren- und Aetzalkalien sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in einem Gemische aus Alkohol und Chloroform löslich, in Aether ganz unlöslich ist. Sapotoxin dialysirt nur in Spuren durch Pergamentmembran, gehört also zu den colloiden Körpern. Beim Kochen mit Säuren tritt Spaltung des Sapotoxins ein in eine Glykoseart, welche wahrscheinlich nicht Traubenzucker ist, und einen zweiten Körper, welchen Autor einstweilen Saponin nennt

Von Unterschieden der Quillajasäure und des Sapotoxines sind folgende hervorzuheben: Die Quillajasäure reagirt deutlich sauer, das Sapotoxin fast neutral, das käufliche Saponin fast neutral, je nach der Reinheit des Präparates; Quillajasäure löst sich leicht in der Kälte in absolutem Alkohol, Sapotoxin und Saponin dagegen sind fast gar nicht in demselben löslich. Quillajasäure wird sowohl durch neutrales als basisch-essigsaures Blei

gefällt, das Sapotoxin aber nur durch basisches und das Saponin, je nach der Reinheit des Präparates, bald durch beide, bald nur durch das basische. Der Hauptunterschied der Quillajasäure und des Sapotoxines scheint aber in den verschiedenen Beziehungen dieser Substanzen zu den Eiweisskörpern und deren Derivaten zu liegen. Autor fand hierbei u. a. folgendes:

Nimmt man 1 cc defibrinirtes Blut, verdünnt es mit 100 cc einer 0,75 %igen Kochsalzlösung, giesst dann von diesem Gemisch gleiche Theile in drei ganz gleich grosse Probiergläschen und fügt zu einem eine bestimmte Menge Sapotoxin, zum zweiten gleichviel Merck'sches Saponin, zum dritten ebensoviel Quillajasäure, so wird bei 1 und 2 die Flüssigkeit sogleich in Folge der Auflösung der rothen Blutkörperchen vollkommen durchsichtig und dabei zur spektroskopischen Untersuchung gut geeignet, während bei 3, welches Quillajasäure enthält, die Flüssigkeit nicht durchsichtig, sondern vielmehr trübe und zuletzt sogar milchartig wird. Bei 3 scheiden sich endlich Flocken ab, während das darüber stehende, klar und farblos gewordene Fluidum nicht mehr die charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutfarbstoffes aufweist. Ferner fand Autor, dass die Quillajasäure zu den wenigen Substanzen gehört, welche Peptone fällen; endlich führte Autor folgenden bemerkenswerthen Versuch aus: Giesst man zu gewöhnlichem eiweisshaltigen Harn eine concentrirte Lösung von Quillajasäure, so verändert sich ersterer gar nicht, dagegen tritt sogleich eine Fällung ein, wenn man vorher dem Harn auch nur einen Tropfen Essigsäure zugesetzt hat. Das Eiweiss wird hierbei so vollständig gefällt, dass beim Erhitzen des Harnes nach dem Abfiltriren nicht die geringste Trübung mehr eintritt. Autor plaidirt daher mit Recht für die Anwendung der Quillajasäure als Eiweissreagens, sobald dieselbe en gros dargestellt und daher billig wird.

Ganz kurz haben wir noch der pharmakologischen Untersuchungen des Autors zu gedenken; wir resumiren dieselben wie folgt: Sapotoxin, wie die Quillajasäure und folglich auch das Saponin des Handels müssen zu den heftigen Giften des Blutes gerechnet werden, da sie die rothen Blutkörperchen energisch auflösen und das Oxyhämoglobin verändern, wodurch sie ihnen die Fähigkeit nehmen, Sauerstoff aufzunehmen und dem Organismus abzugeben, und dadurch Asphyxie bewirken. Bei intravenöser Applikation des Sapotoxins ist die Todesursache einerseits in den bedeutenden Veränderungen des Magendarmtractus und des Herzklappenapparates, andererseits in der Asphyxie zu suchen. Bei Applikation von Sapotoxin per os ruft dasselbe wie die Quillajasäure, selbst bei relativ grossen Dosen, nur eine lokale Reizung mit nachfolgendem Erbrechen hervor, weder Magen, noch Dünndarm oder Dickdarm resorbiren, so lange sie gesund sind, das Sapotoxin. Bei subcutaner und percutaner Applikation ist die Resorption des Sapotoxines eine unvollkommene und langsame;

bei subcutaner Beibringung treten ausserdem heftige lokale Reizerscheinungen auf. Bei direkter Application auf den Herzmuskel als auch beim Durchströmen des Herzens mit vergiftetem Blute bewirkt Sapotoxin nach einiger Zeit eine Lähmung des Herzens, und zwar wahrscheinlich in Folge von chemischer Veränderung des Herzmuskels. Sapotoxin schädigt die Muskelsubstanz aller quergestreiften Muskeln in ihrer Vitalität, ja tödtet dieselben ab. Sapotoxin ist, sowohl für die motorischen, als die sensiblen Nerven, ein Gift, welches nicht nur die Endigungen, sondern auch die Stämme lähmt; es ist ferner für alle Theile des Nervensystems ein heftiges Gift. Bezüglich der therapeutischen Verwendbarkeit der Quillajarinde sagte Kobert bereits 1885, dass die Präparate der Quillajarinde vom Patienten besser vertragen werden als gleich starke aus Senega, dass die expectorirende Eigenschaft der Quillaja nach den Beobachtungen an Kranken mit den verschiedensten Brustaffectionen zweifellos feststehe, sowie endlich, dass die Quillaja nur selten Erbrechen und Durchfall hervorruft. Auch Autor hat diesbezügliche Versuche angestellt und zwar mit folgendem Präparate:

Inf. cort. Quillajae . . . 5,0 : 200,0
Tinct. opii spl. 2,0
Syr. simpl. 20,0
M. D. S. 2stündl. 1 Esslöffel.

Vergleichshalber verwandte er auch Infusum Senegae 15 : 150. Er fand, dass Quillaja als sehr gutes Expectorans wirkte und keine üblen Nebenwirkungen zeigte, nur in Fällen von Hämoptoë war Quillaja nicht anwendbar, da sie dieselbe verstärkt. Aus den Versuchen des Autors geht hervor, dass die unangenehmen Eigenschaften des Quillajadekoktes nicht stärker sind als die des Senegadekoktes, dagegen die angenehmen resp. die therapeutisch verwendbaren grösser, und spricht Kobert das Verdienst zu, die pharmakotherapeutische Verwendung der Quillaja in die Armenpraxis eingeführt zu haben.

Ueber Senegin von Joseph Atlass*). Kobert fand, dass in der Senegawurzel gleichfalls zwei wirksame Glykoside enthalten sind, nämlich: 1. das Senegin und 2. die Polygalasäure. Autor hat sich mit dem chemischen wie pharmakologischen Studium dieser beiden Körper beschäftigt und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche wir der grossen Wichtigkeit halber in etwas ausführlicherer Weise wiederzugeben uns erlauben möchten. Zunächst sei erwähnt, dass die Durchschnittswerthe der Elementaranalysen von Saponinen, wie sie von Quévenne, Bolley und Christophsohn ausgeführt wurden, zu einem Gehalte dieser Saponine an 54,6 % C und 7,34 % H führten, Werthe, welche sehr

*) Arbeiten aus dem Pharmak. Instit. zu Dorpat, 1890. I.

gut zu der von Kobert angegebenen Zusammensetzung der Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$ stimmen, da diese Formel 54,54 % C und 7,18 % H verlangt. Zur Gewinnung der Polygalasäure hat Autor 100 g kleingeschnittener Senegawurzel dreimal mit je 500 g Wasser ausgekocht, die vereinigten Dekokte mit neutralem essigsauren Blei im Ueberschuss versetzt, den Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit bleiacetathaltigem Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat mit ammoniakalischem Bleiacetat keinen Niederschlag mehr giebt; dann den Filterniederschlag mit Schwefelsäure sowie auch mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das bleifreie Filtrat — eine Lösung von Polygalasäure — hatte eine schöne rothe Farbe. Auf dem Wasserbade wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol extrahirt; zur alkoholischen Lösung, welche beim Erkalten einen Niederschlag abscheidet, setzte Autor zur vollständigen Fällung Aether. Der gereinigte, im Vakuum getrocknete Niederschlag stellte, zu Pulver zerrieben, eine weissliche bis röthlich-weisse Substanz vor, welche Autor Polygalasäure nennt. Dieselbe ist mit der Polygalasäure von Quévenne nicht identisch, wohl aber mit der von Pechier.

Zur Gewinnung des Senegins behandelte Autor das Filtrat vom Blei-Polygalasäure-Niederschlage mit überschüssigem basisch-essigsauren Blei, entbleite den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure sowie Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat zur Trockne ab, nahm den Rückstand mit kochendem Alkohol auf und filtrirte heiss. Das Filtrat, welches sich beim Erkalten trübte, wurde zur vollständigen Fällung des Senegins mit Aether versetzt. Das mehrmals aus Alkohol gereinigte Senegin stellte nach dem Zerreiben und Trocknen im Vakuum ein feines weisses Pulver vor. Dieses Senegin von Atlass ist identisch mit der Polygalasäure von Quévenne.

Aus der südlichen Senega-Wurzel konnte Autor nur Spuren von Polygalasäure gewinnen, ferner fand Autor bei der nördlichen Senega, dass ältere Sorten derselben mehr Polygalasäure enthielten als frischere.

Beim Vergleich der chemischen Eigenschaften der Polygalasäure und des Senegins unter einander machen sich folgende Unterschiede bemerkbar:

1. Die wässerige Lösung der Polygalasäure reagirt, wenn auch schwach, so doch stets sauer, während die des Senegins, wenn es sorgfältig gereinigt ist, eine neutrale Reaction zeigt.
2. Die Polygalasäure besitzt in viel höherem Maasse als das Senegin die Eigenschaft, unlösliche Pulver in Suspension zu halten und wird
3. die Polygalasäure aus wässeriger Lösung auch durch neutrales essigsaures Blei gefällt, während das Senegin nur durch basisch-essigsaures Blei niedergeschlagen wird.

Autor kann daher denjenigen Autoren nicht beipflichten,

welche Senegin und Polygalasäure identificiren. Was das chemische Verhalten der Polygalasäure im Vergleich zu dem der Quillajasäure betrifft, so findet sich zwischen beiden Körpern fast vollkommene Identität; beide sind saure Glykoside, beide liefern mit Barythydrat und Bleiacetat Niederschläge, das Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel und Reagentien ist bei beiden Körpern das gleiche, aber in kaltem absoluten Alkohol ist die Polygalasäure ziemlich unlöslich, während Quillajasäure sich darin löst. Zur pharmakologischen Prüfung der Polygalasäure hatte Autor nicht genügendes Material zur Verfügung, eingehende Untersuchungen stellte derselbe jedoch an über die Wirkung des Senegins, welche wir im Resumé kurz wiedergeben: Senegin ist ein Gift, welches bei directem Contacte mit den Muskeln in nur 0,01 %iger Lösung die Vitalität derselben aufhebt; beim Sapotoxin ist dies zwar auch der Fall, aber erst bei weit stärkerer Concentration. Senegin ist im Stande, nicht nur die Lebensfähigkeit der Muskeln, sondern auch die der Nervenstämme, selbst noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000, aufzuheben. Die Wirkung auf den Muskel ist aber eine raschere und energischere als die auf den Nervenstamm. Senegin setzt sowohl bei directer Application auf das freigelegte Froschherz, sowie auch bei Durchströmung des Herzens mit vergiftetem Blute die Arbeitsleistung desselben nach vorausgegangener Steigerung herab, ja hebt dieselbe auf. Die Insufficienz des Herzmuskels ist wahrscheinlich bedingt durch Coagulation des Myosins. Senegin ist im Stande, bis zu einer Verdünnung von 1 : 8000 eine vollständige Trennung des Hämoglobins vom Stroma zu Wege zu bringen.

Die durch intravenöse Seneginvergiftung bewirkten anatomischen Veränderungen im Organismus der Versuchsthiere tragen im allgemeinen die Charaktere der Erstickung und Blutauflösung. Wie das Senegin ins Blut eingeführt (5 mg pro Kilogramm) ein absolut tödtliches Gift ist, verhält es sich ganz anders, sobald es in den Magen eingeführt wird. Es wird wie die Quillajasäure nach Kobert's Versuchen und das Sapotoxin nach denen von Pachorukow von der Magendarmschleimhaut aus gar nicht resorbirt, bezw. von der letzteren unschädlich gemacht. Die durch Subcutanapplication des Senegins bei Fröschen erzeugten Wirkungen äussern sich im Aufhören der Willkürbewegungen und der Reflexerregbarkeit, sowie in Respirationsstillstand und Herzstillstand. Autor sagt am Schlusse seiner Abhandlung, dass die Vermuthung Kobert's, die beiden Glykoside der Senega seien mit denen der Quillaja identisch, sich nach seinen Untersuchungen nicht bestätigt; sie wirken nur qualitativ ähnlich, nicht aber quantitativ, so dass auch die nach den Resultaten der chemischen Untersuchung denkbare Identität von Senegin und Sapotoxin entschieden in Abrede gestellt werden muss.

Ueber krystallisirtes Tanghinin von Arnaud*). Aus 11 kg

*) D. Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 182.

Tanghiniafrüchten, von Tanghinia veneuifera, die 2550 g Kerne lieferten, wurden 25 g reines Tanghinin gewonnen. Die Kerne enthalten ca. 75 % Fettsubstanz, die durch Pressen nur sehr schwierig entfernt werden kann. Verfasser entfernte dieselbe mit Schwefelkohlenstoff, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dass dieses Lösungsmittel nichts von dem toxischen Principe aufnahm. Durch Extraction der mit Schwefelkohlenstoff vom Fett befreiten Kerne mit kochendem Alkohol und Eindampfen des Auszugs wurde das äusserst toxisch wirkende, krystallinische Tanghinin erhalten und durch öftere Umkrystallisation aus 50 %ig. Alkohol gereinigt. Das Tanghinin ist farblos und krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten Rhomben. Bei einer Temperatur von 170° erweichen die Krystalle, bei 182° schmelzen sie zu einer durchscheinenden Flüssigkeit, bei noch höherer Temperatur verbrennen sie, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wasser löst nur sehr wenig Tanghinin (0,001 in 20 cc), in Berührung mit Wasser quellen die Krystalle auf und bilden schliesslich eine dicke Gallerte. In Alkohol sind sie leichter löslich (100 cc 95 %igen Alkohols lösen bei 20° C. 5,25 g), auch in Aether sind sie löslich. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend, $[\alpha]D = -67°$.

Die Elementaranalyse der bei 115° C. getrockneten Krystalle ergab:

Kohlenstoff	65,79	65,70
Wasserstoff	8,16	8,22
Sauerstoff	26.05	26.08
	100,00	100,00.

Das Tanghinin enthält somit etwas mehr Kohlenstoff als das Strophanthin und das Quabaïn, aber ebenso wie diese beiden keinen Stickstoff. Auch in seiner physiologischen Wirkung nähert sich das Tanghinin dem Strophanthin und Ouabaïn.

Latschinow*) berichtet über *Tiliacin*, ein Glykosid der Lindenblätter, welches in Glykose und Tiliaretin zerfällt. Letzteres zerfällt wieder in Anissäure und andere nicht näher untersuchte Producte. Die Blätter von Cirsium arvense enthalten, wie es scheint, dasselbe Glykosid Tiliacin, während das Glykosid aus den Blättern von Phlox paniculata sich sowohl vom Tiliacin als auch vom Hesperidin unterscheidet.

Ueber Villosin und Villosasäure von G. A. Krauss**). Das Glykosid Villosin ist leicht zersetzbar in Glykose und Villosasäure. Kocht man es in 50 % Alkohol, so wird es in dem Maasse zersetzt, als der Alkohol verdampft. Zu seiner Darstellung erschöpft man die Rinde der Stammpflanze mit Alkohol von einem spec. Gewicht von 0,820, macerirt das erhaltene Fluidum mit frisch gefälltem Eisenhydrat, bis alle Gerbsäure entfernt ist, filtrirt dann

*) 8. Congress russ. Naturf. u. Aerzte in Petersburg 2/14. Jan. durch Chemiker-Zeit. 1890, 14. 126.

**) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. 62, 161.

das Ganze und presst es aus. Die farblose Flüssigkeit wird abgedampft, um den Alkohol zu entfernen, das hernach sich ausscheidende Harz abfiltrirt, und die klare, kalte, wässerige Lösung mit Aether von einem spec. Gewicht von 0,725 agitirt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt dann das Villosin binnen 3 bis 4 Tagen in langen, nadelscharfen Krystallen aus. Es ist nur eine Folge der grossen Unbeständigkeit dieses Körpers, dass Verfasser von 3 Pfd. Brombeerenwurzelrinde nur 18 grains Villosin erhielt. Der grössere Theil wird während der Verdampfung des alkoholischen Filtrates zersetzt und als eine weissliche, harzähnliche, bittere, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche Masse wegfiltrirt. Diese Masse ist die Villosasäure, die man in Aether löst, die ätherische Lösung freiwillig verdampfen lässt, wodurch das Präparat in krystallinischer Form erhalten wird. Es zeigt dieselben Reactionen wie Villosin, das heisst, behandelt man es mit concentrirter H_2SO_4 und zwei Tropfen HNO_3, so entwickelt sich eine tief blutrothe Farbe, welche in ungefähr 8 Stunden verschwindet, dies aber sofort thut, wenn man Wasser zufügt, wodurch sich ein Bodensatz bildet. Behandelt man eine kleine Probe des Präparates mit H_2SO_4 und zwei Tropfen H_2O und erhitzt ein wenig, so entwickelt sich eine bläuliche Färbung, ähnlich der, die durch Einwirkung von $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ auf Strychnin erhalten wird. Verschiedene Versuche, das Villosin in krystallinischer Form zu erhalten, misslangen dem Verfasser. Es reduciert Fehling's Lösung nur in unreinem Zustande, in völlig reinem dagegen nicht. Eine reichliche Reduction von Fehling's Lösung findet jedoch bei Salzsäurezusatz statt. Verfasser schätzt den Villosingehalt auf 0,019 %.

Ueber das Echujin von R. Böhm*). Verfasser erhielt von dem Afrikareisenden Dr. G. Schinz eine Probe des aus Südwestafrika stammenden Pfeilgiftes, „Echujin" genannt, welches aus dem Milchsaft einer Apocynacee, Adenium Boehmianum Schinz, von den Ovambo Exuja genannt, gewonnen wird. Es ist dies ein bis 2 m hoch werdender Strauch mit schönen rosafarbigen Blüthen. Der erwähnte Milchsaft stellt eine braunschwarze Masse dar, aus welcher Verfasser durch Behandlung mit Alkohol und Aether die wirksame Substanz dargestellt hat. Dieselbe ist aus keinem Lösungsmittel direct krystallisirt zu erhalten, sie krystallisirt nur aus Aetheralkohol, worin sie offenbar nur in geringer Menge löslich ist, bei successivem Aetherzusatz und gänzlicher Abwesenheit von Wasser. Das Echujin ist ein Glykosid, dessen Eigenthümlichkeit darin besteht, dass es bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung eines rechtsdrehenden reducierenden Körpers zersetzt wird. Beim Verbrennen desselben im Sauerstoffstrom ergab sich als Bruttoformel $(C_5H_8O_2)n$, dieselbe, welche Schmiedeberg für

*) Durch Schmidt's Jahrb. der in- und ausl. Med. 1890, 3, 236.

Digitalin angiebt. Dennoch sind diese beiden Körper, nach des Verfassers Angabe, nicht identisch, das Echujin steht dem Ouabaïn und Strophanthin näher. Für Kaninchen beträgt die tödtliche Gabe 1,3 mg, beim Hunde 0,6 mg für das Kilo. Der Verlauf der Vergiftung bei Säugethieren entspricht den Erscheinungen, welche bei den bereits bekannten Herzgiften beobachtet worden.

Ueber Cyclamin von Nicolai Tufanow*). Cyclamin wurde 1830 in den Knollen von *Cyclamen europaeum* von Saladin entdeckt und findet sich wahrscheinlich auch in denen anderer Species, wie Cyclamen persicum. De Luca sowie Th. W. C. Martius haben Methoden zur Darstellung des Cyclamins angegeben (Annalen der Chemie Bd. 185, p. 214, sowie Neues Rep. Pharm. VIII, p. 388), nach welchen das vom Autor pharmakologisch und chemisch geprüfte Präparat hergestellt wurde. Cyclamin stellt ein bei 200° sich bräunendes, bei 236° schmelzendes, blendend weisses, lockeres und geruchloses Pulver vor, welches 1 : 300 in Wasser löslich ist, ferner löslich in verdünntem, weniger gut in absolutem Alkohol, unlöslich aber in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Terpenthinöl und anderen ätherischen Oelen. Ein interessantes Verhalten zeigt Cyclamin zu einer schwachen alkoholischen Salicylsäurelösung. Giebt man zu 1 bis 2 cc der letzteren etwa 5 mg Cyclamin in Substanz und erwärmt, so tritt klare Lösung ein; nach dem Erkalten jedoch bildet sich eine homogene, gelatinöse Masse, welche so fest wurde, dass nach dem Umkehren des Glases nichts herausfloss. Beim Erwärmen oder Zusatz eines Alkalis oder einer Säure (? Referent) löste sich die Masse augenblicklich wieder auf. Wässerige Cyclaminlösungen reagiren weder sauer noch alkalisch und schäumen beim Schütteln. Beim Kochen mit Säure spaltet sich Cyclamin in Zucker und Cyclamiretin. Interessant ist die Beobachtung des Autors, dass dem Cyclamin die Fähigkeit zukommt, das Fett aus der Milch abzuscheiden; so bestimmte Autor mit Hülfe des Cyclamins den Fettgehalt der Milch zweier Wöchnerinnen zu 3,5 und 2,5 %. Cyclamin gehört zur pharmakologischen Gruppe des Saponins, zu welcher Quillajasäure, Sapotoxin, Senegin, Digitonin sowie Parillin gerechnet werden.

X. Bitterstoffe.

Beiträge zur Kenntniss des Aloïns der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë giebt Eme Groenewold**). Das *Barbados-Aloïn* wurde nach dem von Tilden***) angegebenen Verfahren erhalten. Verfasser erhielt eine Ausbeute von 10 % Aloïn, das aus Wasser umkrystallisirt weisse seidenglänzende Nadeln (Smp. 147°) darstellt. Die wässerige Lösung des Aloïns oxydirt sich

*) Kobert's Arbeiten a. dem Pharmak. Institut zu Dorpat I.
**) Arch. d. Pharmac. 1890, 228, 165.
***) Dieser Jahresb. 1871. 15.

sehr leicht unter Dunkelfärbung, die alkoholische Lösung ist bei Weitem beständiger als die wässerige, und die Lösung in Essigsäure, in welcher das Aloïn sehr leicht löslich ist, wird an der Luft gar nicht verändert. In Aether, Chloroform, Petroläther und Benzol ist das Aloïn nur sehr schwer löslich. Bei der Analyse gelangte Verfasser im Gegensatz zu E. Schmidt*) zu der Formel $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$ bezgl. $3^1/_2 H_2O$. Von den Derivaten dieses Aloïns hat Verfasser dargestellt und analysirt das Tribromaloïn (Smp. 191°) $C_{16}H_{13}Br_3O_7 + 4H_2O$. Eine kalte wässerige Lösung von Aloïn (1 : 20) wurde in eine grosse überschüssige Menge gesättigten Bromwassers gegossen und der gelbe flockige Niederschlag dreimal mit Wasser ausgewaschen, gesammelt und aus 70 %ig. Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylaloïn wurde erhalten aus Aloïn, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens H_2SO_4; bei dieser Reaction entsteht ein Hexaacetylaloïn $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$ (Smp. 140—141°) und ein Triacetylaloïn $C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7 + {}^1/_2 H_2O$ (Smp. 92°). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Tribromaloïn konnte Verfasser einen einheitlichen Körper nicht erhalten, auch die Versuche ein Benzoylaloïn zu erhalten lieferten ein negatives Resultat. Mit der von Zeisel angegebenen Methode gelang es nicht, Methoxylgruppen in dem Aloïn nachzuweisen.

Das *Aloïn aus Curaçaoaloë* wurde ebenfalls nach der oben angegebenen Methode dargestellt, es ist in der Curaçaoaloë bis zu etwa 16 % enthalten. Das Curaçaoaloïn stimmt in seiner Zusammensetzung sowohl, wie in seinen Eigenschaften und seinen Derivaten mit dem Barbadosaloïn überein. Reactionen, die Verfasser nach Treumann's**) Angaben anstellte, um die beiden Aloïne zu unterscheiden, zeigten völlige Uebereinstimmung; jedoch konnte Verfasser die Angaben Stoeder's***) nicht bestätigen, dass Barbadosaloïn durch Tannin fällbar sei, Curaçaoaloïn aber nicht. Verfasser fand vielmehr, dass beide Aloïne mit Tannin keine Fällung geben, bezw. dass diese Fällungen durch Verunreinigungen mit Harz hervorgerufen werden. Bei der Oxydation des Curaçaoaloïns mittels Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) wurden dieselben Producte wie aus Barbados- und Sokotrinaaloïn erhalten. (Kohlensäure, Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysaminsäure.)

Zur *Darstellung des Natalaloïns* wurde die feingepulverte Aloë in die 6fache Menge kochenden Wassers unter Umrühren eingetragen und die weisse Harzlösung von dem ungelöst gebliebenen Aloïn abgegossen. Das Rohproduct wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 14 %. Das reine Aloïn erweicht bei etwa 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Das Natalaloïn ist von den beiden oben besprochenen verschieden,

*) Arch. d. Pharm. 1876, S. 496.
**) Inaugural-Dissert. Dorpat 1880.
***) Jahresber. der Pharmacie 1887. 96.

abgesehen von der Krystallform ist es durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet; Natronlauge löst es leicht und auf Zusatz von Säuren scheidet das Aloïn sich wieder ab, erst durch längeres Kochen mit Natronlauge tritt eine tiefer greifende Veränderung ein. Nach den Bestimmungen des Verfassers enthält das Natalaloïn eine Methoxylgruppe. Die Analyse lieferte Zahlen, die zu der Formel $C_{24}H_{26}O_{10}+H_2O$ bezgl. $^1/_2 H_2O$ führen.

Zur Kenntniss des Cantharidins von F. Anderlini *). Erhitzt man 1 Theil Cantharidin mit 4 Theilen Phenylhydracin und 2 Theilen 50 %iger Essigsäure auf 135 bis 140°, so erfolgt eine wahrnehmbare Reaction. Nach zweistündigem Erhitzen wird die erstarrte Masse zwischen Fliesspapier gepresst und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise lassen sich zwei Körper von verschiedener Löslichkeit trennen. Zuletzt scheidet sich das Cantharidphenylhydrazon aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten wird.

Das Cantharidphenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_3 . C_6H_5N_2H$ ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol und schmilzt bei 237 bis 238°.

Die zweite Hydracinverbindung schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Weingeist bei 130 bis 131 °. Sie bildet farblose, in siedendem Wasser und Alkohol leicht lösliche, sublimirbare Krystalle der Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N_4O_2$. — Erhitzt man das Cantharidin mit 10 Theilen einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung auf 180° in geschlossener Röhre, so erhält man beim Eindampfen kleine farblose, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist vollkommen rein zu erhaltende Prismen der Formel $C_{10}H_{12}(NH)O_3$. Es ist demnach eines der vier Sauerstoffatome des Cantharidins durch eine Imidgruppe ersetzt worden. Die Verbindung schmilzt bei 200 bis 201°, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist auch in starken Säuren löslich.

Beiträge zur Kenntniss des Ostruthins liefert August Jassoy **). Verfasser unterzog den Bitterstoff der Meisterwurz, über den namentlich Gorup-Besanez neben anderen Forschern eingehendere Untersuchungen veröffentlicht hat, auf Veranlassung von E. Schmidt einer erneuten Untersuchung namentlich in Rücksicht auf die Arbeiten von Gorup-Besanez. Das Roh-Ostruthin bezog Verfasser theils in Substanz, theils stellte er es aus älteren und jüngeren Rhizomen unter Anwendung der von Gorup-Besanez vorgeschlagenen Methode dar. Die Reinigung des Rohproductes gelingt am leichtesten durch Auflösen des Ostruthins in kalihaltigem Weingeist und Ausfällen des Bitterstoffes durch Kohlensäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Aether. Die von Gorup-Besanez angegebenen Eigenschaften des Ostruthins kann der Verfasser im Allgemeinen bestätigen; den Schmelzpunkt fand Verfasser bei 119°;

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 485.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 544. S. auch Apoth.-Ztg. 1890, 5, 150.

über den Erstarrungspunkt, den Gorup-Besanez auf 91 ° angiebt, lassen sich bestimmte Angaben nicht machen, da derselbe zwischen 95—80° liegt. Die Analyse führte den Verfasser zu einer Formel ($C_{18}H_{20}O_3$), die von der Gorup-Besanez'schen abweicht. Um die empirische Formel des Ostruthins besser zu stützen, stellte Verfasser acidilirte Ostruthine und zwar das Acetyl-, Propionyl-, Isobutyryl- und Benzoyl-Ostruthin her. Für das *Acetyl-Ostruthin* fand J. den Smp. zu 81° und die Formel = $C_{18}H_{19}O_3(C_2H_3O)$. *Propionylostruthin* wurde erhalten durch 2stündiges Erhitzen des Ostruthins mit überschüssigem Propionsäureanhydrid in der Druckflasche auf 100°; das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und nachdem es krystallinisch erstarrt war, mit Wasser bis zur neutralen Reaction abgewaschen, dann aus Weingeist umkrystallisirt, woraus es je nach der Concentration weisse glänzende Blättchen oder zu Büscheln gestellte, oft über Centimeter lange Nadeln darstellt; aus Aether krystallisirt es in Form unregelmässiger sechseckiger Blättchen (Smp. 99—100°), die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{19}O_3(C_3H_5O)$. *Isobutyrylostruthin* $C_{18}H_{19}O_3(C_4H_7O)$ erhalten durch Erhitzen von Ostruthin mit Isobuttersäureanhydrid im Rohr auf 150°, krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen (Smp. 81°). *Benzoylostruthin* $C_{18}H_{19}O_3(C_7H_5O)$ wurde dargestellt aus Ostruthin und Benzoësäureanhydrid durch Erhitzen während 4—6 St. auf 150—180° im Rohr; es krystallisirt aus Weingeist je nach der Concentration in weissen Krystallblättchen oder weissen verfilzten Nadeln Smp. 93°.

Versuche, welche Verfasser anstellte, um *salzsaures Ostruthin* zu gewinnen, zeigen, dass diese Verbindung nur eine sehr lockere ist und sehr leicht HCl abgiebt. Nach dem von Gorup-Besanez angegebenen Verfahren war es nicht möglich das Salz zu erhalten; Verfasser wandte deshalb folgendes Verfahren an: Ostruthin wurde in Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung auf 0° abgekühlt und mit HCl gesättigt; die abgeschiedenen Krystalle wurden zunächst mit Wasser bis zur neutralen Reaction abgewaschen, dann das Wasser durch Weingeist und dieser durch Aether verdrängt. Die so erhaltenen Krystalle verlieren schon im Exsiccator etwas HCl und die Analyse giebt deshalb nur annähernde Zahlen, die für einen Ostruthindichlorwasserstoff $C_{18}H_{20}O_3(HCl)_2$ passen. Einen Ostruthinmonochlorwasserstoff herzustellen, gelang dem Verfasser nicht.

Verfasser hat ferner versucht, nach den Angaben von Gorup-Besanez die Bromirung des Ostruthins auszuführen, die indess ein negatives Resultat ergab, doch gelang es auf folgende Weise einen einheitlichen Körper zu erhalten. Ostruthin wird in Chloroform gelöst, mit fein zerriebenem Natriumbicarbonat versetzt und das Gemisch solange mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis längere Zeit eine gelbe Färbung des Reactionsgemisches bestehen bleibt. Durch Zusatz von $NaHCO_3$ sollte die auftretende HBr neutralisirt werden, die das sonst entstehende

bromwasserstoffsaure Ostruthin die Reinigung des Bromostruthins verhindert oder erschwert. Sobald das Brom auf die Ostruthinlösung nicht mehr einwirkt, wird die Lösung verdunstet und das zurückbleibende fast weisse Harz aus heissem Aether umkrystallisirt, es wurden stark lichtbrechende sehr weisse glänzende Krystalle erhalten, die bei 156° zusammensintern und bei 168° unzersetzt schmelzen; die Mutterlauge von diesen Krystallen enthielt noch einen Theil des Harzes in Lösung, der sich amorph abschied. Bei der Analyse gaben die Krystalle Zahlen, die auf Tribromostruthin $C_{18}H_{17}Br_3O_3$ nicht gut stimmen, und Verfasser vermuthet, dass nur 1 At. Br. substituirend und 2 At. Br. addirend gewirkt haben, wonach dem Körper die Formel $C_{18}H_{19}Br_3O_3$ zukommen würde, die mit den analytischen Daten sehr gut vereinbar ist.

Bei den Versuchen, Nitroderivate des Ostruthins darzustellen, hat Verfasser in Uebereinstimmung mit den Angaben von Gorup-Besanez negative Resultate erhalten. Die Structur des Ostruthins hat Verfasser nicht aufklären können, es geht aber aus den Versuchen hervor, dass der Bitterstoff nur ein gegen Säureradicale und Metallatome vertretbares H-atom enthält, und dass es sich in seinem Verhalten gegen Salzsäure scharf von den Bitterstoffen anderer Umbelliferen unterscheidet. Schliesslich hat Verfasser noch durch die Zeisel'sche Methode nachgewiesen, dass das Ostruthin Methoxylgruppen nicht enthält.

Ueber das *Peucedanin* berichtet A. Jassoy*) wie folgt: Dieser Bitterstoff aus der Wurzel von Peucedanum officinale, dem die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zukommt, ist der Methyläther des Oreoselons ($C_{14}H_{11}O_3.OH$). Brom giebt mit Peucedanin unter Abspaltung der Methylgruppe Monobromoreoselon $C_{14}H_{11}BrO_4$; ein entsprechendes Nitroproduct entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure. Dieselben Producte entstehen auch bei Behandlung des Oreoselons mit Brom und Salpetersäure. Verschieden ist jedoch das Verhalten des Oreoselons und Peucedanins gegen organ. Säureanhydride.

Podophyllin. Je nach der Darstellungsart hat das Podophyllin verschiedenes Aussehen. Wird Podophyllum-Wurzel mit Weingeist von 80° ausgezogen, der Auszug abdestillirt und das mit heissem Wasser gewaschene Harz getrocknet und gepulvert, so erhält man ein Podophyllin von dunkel orangegelbbrauner Farbe, das fast gar nicht stäubt.

Destillirt man den Wurzelauszug bis zum dünnen Sirup ab und giesst ihn unter Umrühren in Wasser, so erhält man eine graue dicktrübe Flüssigkeit, die das fein vertheilte Podophyllin sehr schwer zu sammeln gestattet. Hat man dem Wasser 2 pro Mille HCl zugesetzt, so kommt man leichter zum Ziel, das ausgeschiedene Podophyllin stellt getrocknet ein leichtes, stark stäubendes aschgraues Pulver dar. Fügt man dem in der verdünnten Salzsäure suspendirten Podophyllin behutsam eine verdünnte Lösung von

*) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 250.

Alaun hinzu, bis die Farbe des Ganzen einen gelb-grünlichen Schein annimmt, so resultirt schliesslich ein dem amerikanischen Fabrikate gleiches Präparat. Der Staub der Wurzel wie des Podophyllins kann die allerschlimmsten Augen-, Rachen- und Hautentzündungen nach sich ziehen*).

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von Quassia amara L. und Picraena excelsa Linds. von Friedrich Massute**). Verfasser hat die chem Bestandtheile beider oben genannter Pflanzen einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und zwar gelangten das Holz wie auch die Rinde beider Drogen gesondert zur Untersuchung. Zur Darstellung der in Quassia amara und Picraena excelsa enthaltenen Bitterstoffe wählte Verfasser folgende beiden Methoden:

1. Die grob gepulverte Droge wurde mit 90 %ig. Weingeist bei 50—60 ° dreimal ausgezogen, die Auszüge filtrirt und nach dem Abdestilliren des Weingeistes zu einem dicken Extract eingedampft. Dasselbe wurde mit etwa 92 %ig. Weingeist angerieben und so lange mit Weingeist in kleinen Portionen versetzt, als noch Abscheidungen erfolgten. Das Filtrat wurde mit dem 4- bis 5fachen Vol. Aether gefällt und dieses Verfahren nach dem Abdestilliren des Aetheralkohols noch 2 mal wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Aethers von der letzten Fällung wurde der stark saure Rückstand mit gebrannter Magnesia, die mit Weingeist angerührt war, unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Das neutrale Filtrat wurde schliesslich mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt und nach dem Abdestilliren des Alkohols der wässerige Rückstand in offener Schaale bei gelinder Wärme vom Alkohol völlig befreit, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz getrennt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

2. Die grob gepulverte Droge wurde dreimal mit etwa 50 bis 60 %ig. Weingeist digerirt, die vereinigten und filtrirten Auszüge mit etwas gebrannter Magnesia behandelt, das Filtrat nöthigenfalls mit Weinsäure bis zur schwach-sauren Reaction versetzt und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wurde auf oben besprochene Weise vom Weingeist völlig befreit, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harz getrennt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Verfasser bezeichnet die aus Quassia amara isolirten Bitterstoffe mit dem Namen „Quassiin", während er die aus Picraena excelsa gewonnenen „Picrasmin" nennt.

Quassiin. Aus dem Chloroformauszug der nach 1 behandelten Quassia amara erhielt Verfasser vier Körper Smp. 210—211 °, 215—217 °, 221—226 ° und 239—242 °, zur Analyse gelangten nur die bei 215—217 ° und bei 221—226 ° schmelzenden Körper, für ersteren stellt Verfasser die Formel $C_{35}H_{46}O_{10}$, für letzteren $C_{37}H_{50}O_{10}$ auf. Die Quassiine, die Verfasser in geringer Menge aus der Rinde von Quassia amara sowohl nach dem von Christensen

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 802.
**) Arch. d. Pharm. 1890, 228, 147.

angegebenen Verfahren, wie auch nach Methode 1 isoliren konnte, waren mit denen des Holzes identisch.

Picrasmin. Verfasser erhielt nach Methode 2 aus dem Holz von Picraena excelsa Bitterstoffe, deren Smp. bei 204° und bei 209—212° lag, ersterem kommt die Formel $C_{35}H_{46}O_{10}$, letzterem $C_{36}H_{48}O_{10}$ zu.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Picrasmin unter den von Oliveri u. Denaro für Quassiin angegebenen Bedingungen wird eine der Quassiinsäure entsprechende Picrasminsäure gebildet. Sie bildet atlasglänzende lange abgestumpfte Prismen, schmilzt bei 230—231° unter Wasserverlust, ist schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. In Wasser ist sie schwer löslich, diese Lösung reagirt schwach sauer, neutralisirt kohlensaure Alkalien, reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleiessig weiss gefällt. Die Picrasminsäure ist zweibasisch und besitzt die Formel $C_{33}H_{42}O_{10} + 5 H_2O$.

Aus der Rinde von Picraena excelsa konnte Verfasser ein bei 239—247° schmelzendes Gemisch von Bitterstoffen isoliren, die sich den übrigen Picrasminen analog verhielten, aber nicht, wie die Quassiine und Picrasmine, Reactionen mit Alkaloïdgruppenreagentien gaben.

Santonin. Zur neuen Identitätsreaction des Santonins nach Germ. III bemerkt Th. Salzer*), dass die Mischung von Santonin, Schwefelsäure und Eisenchloridlösung stets gelb sei und bleibe, nur bei längerem Kochen trete violette Färbung ein, wie es scheint, durch Umwandlung von Santonin in Isosantonin.

Ludwig Reuter**) bestätigte durch Versuche die *Löslichkeit des Santonins in Ricinusöl* und fand, dass, wie Flückiger angiebt, 4 % Santonin in dem Oele in der Wärme löslich sind. Bei 1,5—4 %iger Lösung scheidet sich das Santonin beim Erkalten in schönen Krystallen ab, eine 1 %ige Lösung zeigte minimale, sehr kleine krystallisirte Abscheidungen, während eine 0,5 %ige Lösung lange Zeit es gelöst enthält.

XI. Farbstoffe.

Die quantitative Bestimmung des Chlorophylls von A. Tschirch***). Die Methode des Verfassers ist eine spektralanalytische. Zur Ausführung derselben hat man sich zunächst eine „Normalphyllocyaninsäure-Lösung" oder, wie Verfasser dieselbe kurz nennt, „Normalchlorophyll-Lösung" d. i. eine Auflösung der Phyllocyaninsäure in Alkohol 1:100000, herzustellen. Die hierzu nöthige Phyllocyaninsäure erhält Verfasser folgendermaassen:

Man kocht eine grössere Menge (1 bis 2 kg) Grasblätter in Wasser aus, presst ab, extrahirt mit Alkohol in mässiger Wärme und zieht den Alkohol im Wasserbade wieder ab — alles unter

*) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 808.
**) Apoth. Zeit. V, 1890, 246.
***) Aus dem Tageblatt der Heidelb. Naturforscherversammlung 1889, ausgegeben April 1890.

Vermeidung kupferner Gefässe — am besten in Glas. Der Rückstand im Kolben wird nun wiederholt im Wasserbade mit Wasser gewaschen und alsdann in demselben Kolben mit nicht zuviel concentrirter Salzsäure erwärmt. Es entsteht eine schöne blaue Lösung (Phyllocyanin). Dieselbe wird von dem schmierigen Rückstande nach dem Erkalten abfiltrirt und in einen grossen Ueberschuss von Wasser gegossen. Der hierbei niederfallende braungrüne Niederschlag, die Rohphyllocyaninsäure, wird abermals in concentrirter Salzsäure gelöst, nochmals mit viel Wasser ausgefällt und nach abermaligem Waschen mit Wasser durch successives Aufnehmen mit Alkohol, Aether und Chloroform gereinigt. Der so erhaltene Körper bildet, nach dem Eindampfen von der Schale gelöst, tiefschwarze Lamellen mit prachtvoller blauer Oberflächenfarbe (Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll 1884, p. 70 u. Ber. d. d. botan. Ges. 1885 u. 1887). Er sieht wie ein Anilinfarbstoff aus, ist aschefrei und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. mit braungrüner Farbe; durch verdünnte Säuren entsteht die Phyllocyaninsäure (Chlorophyllan, Hypochlorin, modificirtes Chlorophyll) in jedem Blattauszuge. Bezüglich des Spectrums dieses und anderer vom Verfasser beschriebener Körper der Chlorophyllgruppe vergl. Vogel, practische Spectralanalyse irdischer Stoffe, II. Aufl. 1889, p. 416.

Die auf diese Weise dargestellte, schwach braungrün gefärbte Normal-Phyllocyaninsäurelösung, welche nach Verfasser jahrelang haltbar ist, wenn sie im Dunkeln in wohlverschlossener Flasche aufbewahrt wird, zeigt bei der Untersuchung mittels des im Arch. d. Pharm. 1884, p. 136 beschriebenen Spectralapparates nur Band I des Chlorophyllspectrums (Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll, Taf. III, Fig. 37), wenn die Schichtendicke 10 mm nicht überschreitet. Bei dieser Schichtendicke ist Band I (zwischen B. und C. Fraunhofer) nur matt, bei 15 mm ist die Mitte des Bandes bereits dunkel und von Band II sind die ersten Spuren wahrzunehmen. Einer dieser Punkte dient als Ausgangspunkt, eine bis zu dieser Höhe gefüllte Analysirröhre als Vergleichsobject.

Um nun den Chlorophyllgehalt eines Blattes zu bestimmen, wird eine mit dem Millimeter gemessene, möglichst gleichmässige, quadratische Blattfläche mit Alkohol extrahirt, der Auszug auf ein genau bestimmtes Maass verdünnt und nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure (behufs Ueberführung des Chlorophylls in Phyllocyaninsäure) in einem zweiten Analysirrohre mit der in dem Vergleichsrohre befindlichen 10 mm hohen Schicht der Phyllocyaninsäurelösung verglichen. Man variirt die Schichtendicke des Blattauszuges bekannter Verdünnung so lange, bis sie den gleichen optischen Effect giebt mit der Vergleichslösung der reinen Phyllocyaninsäure, d. h. bis Band I matt erscheint oder (bei Anwendung der 15 mm hohen Schicht) bis Band I in der Mitte dunkel erscheint und Band II eben auftritt, und notirt alsdann die Höhe der Schicht.

Verfasser führt als Beispiel der Untersuchung unter anderen

Folgendes an. Vergleichsrohr: 10 mm Phyllocyaninsäurelösung. Zu untersuchen ist ein Blattstück quadratischer Form, dessen Seiten je 8 mm betragen, das also 64 qmm misst. Dasselbe wird mit Alkohol extrahirt und der Auszug auf 10 cc verdünnt. Mit der 10 mm hohen Schicht der Phyllocyaninsäurelösung verglichen trat der gleiche optische Effect erst bei einer Schichtendicke von 40 mm ein: Band I erschien matt. Um unmittelbar vergleichbare Lösungen zu haben, hätte man aber, da die Normallösung 1:100000 hergestellt war, nicht auf 10 cc, sondern auf 100000 cc verdünnen müssen, der mit der Normallösung correspondirende optische Effect wäre alsdann aber erst bei einer Schichtendicke von 400000 mm eingetreten, also bei einer Schichtendicke, die in Analysirröhren nicht herzustellen ist. Diese durch Rechnung gefundene Zahl wird aber der weiteren Berechnung zu Grunde gelegt. Da eine 10 mm dicke Schicht der Normalvergleichslösung, die in 100000 cc 1 g Phyllocyaninsäure enthält, dasselbe optische Bild giebt wie eine 400000 mm dicke Schicht des Blattauszuges, so sind in letzterem $^1/_{400000}$ g = 0,000025 g Phyllocyaninsäure enthalten. Der Blattauszug entspricht 64 qmm Blattfläche, auf den Quadratmeter berechnet enthält also das fragliche Blatt 0,390 g Phyllocyaninsäure (absorbirende Chlorophyllsubstanz).

Auf diese Weise hat Verfasser Werthe erhalten, die bei Blättern häufig sind (vergl. Tschirch, angewandte Pflanzenanatomie p. 57), wie auch neuere vom Verfasser in Gemeinschaft mit Busch (Ber. d. d. bot. Ges. 1889, VII, p. 29) nach oben erwähnter Methode für eine grössere Anzahl von Pflanzen ausgeführte Chlorophyllbestimmungen zeigen. Nach diesen Untersuchungen enthalten pro Quadratmeter Blattoberfläche absorbirende Chlorophyllsubstanz in Milligramm die Blätter von:

Datura Stramonium . .	667	Reseda luteola	397
Syringa vulgaris	641	Malva vulgaris	388
Vitis vinifera	555	Phaseolus multiflorus .	383
Rheum undalatum . . .	521	Borago officinalis . . .	370
Rumex Patientia . . .	505	Delphinium ajacis . . .	335
Cannabis sativa	496	Salvia pratensis . . .	334
Brassica Rapa	489	Tradescantia spec. . .	325
Quercus Robur	468	Fragaria elatior . . .	305
Atropa Belladonna . .	463	Coleus Verschaffeldtii .	256
Cynoglossum officinale .	460	Valeriana offic. . . .	249
Nerium Oleander . . .	444	Der Thallus von:	
Helianthus annuus . . .	439	Laminaria Cloustoni .	191
Rumex alpinus	427	Delessaria sanguinea . .	20,4
Tropaeolum majus . . .	399		

Will man nach der vorerwähnten Methode des Verfassers ein Extractum Filicis daraufhin untersuchen, ob eine Auffärbung mit Chlorophyllextracten stattgefunden hat, so stellt man zunächst aus 1 g sicher reinen Extractes mittels Aetheralkohols eine Lösung von 1:200 dar und vergleicht diese mit der Normalphyllocyanin-

säurelösung. Der gefundene Werth stellt den Normalgehalt des Extractes an absorbirendem Chlorophyll dar. In der gleichen Weise verfährt man mit den angeblich aufgefärbten Extracten. — Auf diese Weise konnte Verfasser nicht nur auf das Bestimmteste eine Auffärbung der Filixextracte mit Chlorophyllauszügen nachweisen, sondern sogar den Grad der Auffärbung feststellen. Ebenso lässt sich diese Methode auch auf alle Tincturen, auf das gleichfalls so oft nachgefärbte Bilsenkraut, Olivenöl u. s. w. anwenden. Ist die Methode auch, wie alle subjectiven Methoden, keine absolut genaue und bedingt die Krümmung des Bodens der Analysirröhre kleine Fehler, die jedoch, da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, sehr gering sind, so ist doch die Bestimmung für ein spectralanalytisch geschultes Auge stets eine sehr rasch ausführbare.

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit theilt Verfasser noch mit, dass auch die Zinkverbindung der Phyllocyaninsäure zur quantitativen Bestimmung des Chlorophylls benutzt werden kann. Die Methode beruht auf der Erscheinung, dass die genannte Verbindung in jedem durch Eindampfen gebräunten alkoholischen Chlorophyllauszuge beim Kochen desselben mit Zinkstaub entsteht. Die Blätter, in denen man den Farbstoff bestimmen will und deren Trockengewicht und Asche zuvor in einem Parallelversuche festgestellt worden ist, werden in nicht zu geringer Menge mit Alkohol extrahirt, der Auszug eingedampft, mit warmem Wasser wiederholt gewaschen, abermals mit Alkohol aufgenommen und mit überschüssigem Zinkstaub im Wasserbade gekocht. Nach dem Absetzen des überschüssig zugesetzten Zinks wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und in der Asche das Zink nach einer der quantitativen Methoden bestimmt. Da das Zinksalz der Phyllocyaninsäure 11,07 % Zink enthält, lässt sich aus der in der Asche gefundenen Zinkmenge leicht die Menge der Phyllocyaninsäure (d. h. des absorbirenden Chlorophyllfarbstoffs) berechnen. Blätter enthalten meistens durchschnittlich 1,5 bis 2,5 % der aschefreien Trockensubstanz Chlorophyll.

Nachweis des Alkannafarbstoffs von A. Bujard und A. Klinger*). Verfasser verweisen auf die von ihnen bei Gelegenheit der Untersuchung des Weismann'schen Schlagwassers gefundene und bisher nirgends verzeichnete Thatsache, dass das Alkannaroth aus der ammoniakalischen Lösung durch Aether ausgeschüttelt werden kann. Das Alkannaroth verhält sich demnach wie Orseille, während bekanntlich die übrigen Pflanzenfarbstoffe, wie Campecheholz, Fernambuk, Malven, Heidelbeeren, Hollunder, der rothe und blaue Farbstoff der Weintrauben u. s. w. aus ammoniakalischer Lösung nicht in Aether übergehen.

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 26.

XII. Eiweissstoffe.

Neue Eiweissreactionen. C. Reichl*) theilte bereits vor Jahresfrist mit, dass Eiweisskörper mit alkoholischer Benzaldehydlösung, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen Wasser und Schwefelsäure) und Ferrisulfat blaue Farbenreactionen liefern. Er berichtet jetzt über weitere Versuche. 1. Benzaldehyd. Das blaue Kondensationsproduct, welches aus Eieralbumin bei der Reaction mit Benzaldehyd hervorgeht, muss als Verbindung einer Farbbase mit Schwefelsäure aufgefasst werden, da es durch Basen unter Ausscheidung eines bräunlich-weissen Niederschlages zerlegt wird, der von Säuren mit blauer oder blaugrüner Farbe aufgenommen wird. Die Reaction mit Benzaldehyd scheint von der Scatolgruppe des Eiweissmoleküls veranlasst zu werden; denn der Benzaldehyd giebt sowohl mit Indol als mit Scatol Farbenreactionen. 2. Salicylaldehyd. Liegen die Eiweisskörper im festen Zustande vor, so setzt man auf einem Uhrglase einen Tropfen einer 0,5 %igen alkoholischen Salicylaldehydlösung hinzu, lässt den Alkohol verdunsten und giebt dann mehrere Tropfen Ferrisulfat haltende, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach kurzer Zeit erscheinen Eier-, Blut-, Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn violettblau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin braungelb gefärbt. Eiweisslösungen versetzt man mit einem Tropfen obiger Salicylaldehydlösung, fügt unter Abkühlung und ohne Umschütteln ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure und endlich einen Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu. Es tritt eine blaue bis violette Zone auf. 3. Anisaldehyd. Die Reactionen werden in derselben Weise ausgeführt. Eier- und Pflanzenalbumin, sowie Caseïn werden violett, Blutalbumin und Schafwolle violett-roth, Blutfibrin blau, Legumin braun-violett, Pflanzenfibrin röthlich-gelb. — Anethol, Anis-, Esdragon-, Chemanis- und Fenchelöl reagiren mit Eiweisskörpern in schwächerem Maasse, wie der Anisaldehyd. — 4. Vanillin. Es treten folgende Färbungen auf: roth, dann violett bis veilchenblau bei Eieralbumin, violett bis blau-violett bei Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, violett bei Schafwolle und thierischer Haut, braun-roth bei Legumin, blassviolett bei Pflanzenfibrin. Vanillinhaltige Pflanzenproducte, wie Vanille, Benzoë, Asafoetida reagiren mit Eiweissstoffen wie das Vanillin. — Auch Piperonal, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol geben derartige Farbenreactionen mit Eiweisskörpern. Dagegen vermögen Acet-, Butyr- und Valeraldehyd mit Eiweisskörpern bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat keine besonderen Farbenreactionen zu liefern. Abgesehen vom Furfurol wurden dieselben nur bei aromatischen Aldehyden festgestellt.

A. Denaeyer**) veröffentlicht *Analysen von Peptonen.* Die Zusammensetzung der Präparate hängt immer ab von derjenigen der Albuminoïde, aus welchen sie hergestellt sind. Die Analyse

---

*) Monatsh. f. Chem. 1890, 11, 155.
**) Durch Analyst 1890, 170, 101.

der Peptone beruht auf der Bestimmung von 1. Wasser, 2. Asche, 3. unlöslichen Stoffen, 4. Gelatine, 5. Albumose, 6. Pepton, 7. anderen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffen, Fettsäuren, Amidosäuren des Muskelgewebes etc. 1. Wasser: Man trocknet einige Gramme zuerst im Wasserbade, dann bei 100°, stellt hierauf in das Vacuum über H_2SO_4 und wiegt nach 24 Stunden. 2. Asche: Wie üblich durch Verbrennen, Glühen und Wiegen. 3. Unlösliche Stoffe: Der im Wasser unlösliche Antheil wird auf dem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. 4. Gelatine: Man fällt eine gewogene Menge (1 bis 2 g) Pepton zur Fällung der Albumosen mit einem Ueberschuss einer Lösung von 49,801 g KJ und 13,546 $HgCl_2$ in 1 Liter Wasser. Nach Filtration und Waschen werden die Flüssigkeiten mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt; es scheidet sich nun die Gelatine aus, welche sich an die Gefässwandung anlegt, man giesst die Flüssigkeiten ab, wäscht zuerst mit Ammoniumsulfatlösung dann schnell mit kaltem Wasser, schliesslich mit Alkohol, trocknet hierauf das Gefäss mit der anhaftenden Gelatine und wiegt. Zur Bestimmung noch vorhandenen Sulfats löst man die Gelatine in warmem Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und titrirt das Filtrat mit Chlorbaryumlösung, welche im Liter 120 g des Salzes enthält und von welcher je 1 cc = 0,08 Ammoniumsulfat entspricht. 5. Albumosen: 1 bis 2 g Pepton werden in 5 cc Wasser gelöst und zur klaren Lösung bezw. zum Filtrate Ammoniumsulfat im Ueberschuss zugesetzt. Es fallen Albumosen und Gelatine aus, welche gesammelt, getrocknet und gewogen werden. Im Niederschlag wird, wie unter 4, das Ammoniumsulfat bestimmt, dieses vom Gewicht abgezogen, dann die unter 4 gefundene Gelatinemenge in Abrechnung gebracht und der Rest als Albumose angesetzt. 6. Peptone: 1 bis 2 g Pepton werden im Vacuum bei 60° getrocknet, dann zur Entfernung von Creatin, Creatinin, Fleischmilchsäure, Ameisensäure, Essig- und Buttersäure, welche sich besonders in Fleischpeptonen finden, durch Waschen mit 95 %igem Alkohol behandelt, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und ein Ueberschuss einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natron zugesetzt. Letztere stellt man her aus 50 g wolframsaurem Natron, 1000 g kochendem Wasser, 100 g Phosphorsäure und 150 g reiner Salzsäure; die Salzsäure darf jedoch erst nach dem Erkalten zugesetzt werden. Nach 24stündigem Stehen wird der durch diese Lösung hervorgerufene Niederschlag abfiltrirt; er enthält Gelatine, Albumose und Pepton, wird auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen, dann eingeäschert, endlich die Asche, die unter 4 gefundene Gelatinmenge sowie die unter 5 bestimmte Albumosemenge vom Totalgewicht des Niederschlages abgezogen und der Rest als Pepton in Rechnung gestellt. 7. Andere stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe: a) löslich in Alkohol stickstoffhaltig: Creatin, Creatinin, Harnstoff; stickstofffrei: Fleischmilchsäure, Ameisen-, Butter- und Essigsäure. Diese Stoffe können

summarisch bestimmt werden durch Verdunstung des unter 6 zum Waschen verwendeten Alkohols im Vacuum. b) unlöslich in Alkohol stickstoffhaltig: Taurin; stickstofffrei: Inosit, Dextrin, Glykogen. Autor stellt die Analysenresultate von ihm untersuchter Peptone, wie folgt, zusammen:

Bezeichnung	Pepton aus gereinigtem Fleischeiweiss	Pepton aus Eiereiweiss	Pepton direct aus Fleisch
Pepton	37,675	34,700	25,857
Albumose	31,300	53,350	15,964
Gelatine	frei	frei	9,826
andere N-haltige und N-freie Substanzen	5,525	5,930	29,972
Mineralsalze	8,285	1,025	18,386
Wasser	10,250	4,625	frei
Unlösliche Körper . .	9,965	3,980	frei

Diese Zahlen zeigen, wie gross der Unterschied der Peptone in ihrem Gehalte an Albumosen ist.

Von Langkopf*) wird als einfachstes Mittel zur Unterscheidung von *Eisenalbuminat* und *Eisenpeptonat* Salzsäure genannt. Alkalisches sowie neutrales und schwach saures Eisenalbuminat wird durch verdünnte Salzsäure zersetzt; beim Erhitzen löst sich das Eisen und Albumin bleibt zurück. Eisenpeptonat in gleicher Weise behandelt giebt klare Lösung; fällt man aus dieser Lösung das Eisen mit Ammoniak und säuert das Filtrat von Eisenhydroxyd mit Salzsäure schwach an, so giebt Gerbsäure schmutzigweissen Niederschlag.

L. untersuchte daraufhin *Liq. ferri pepton. Pizzala* und fand, dass die Flüssigkeit Albuminat neben Peptonat enthalte.

Liquor ferri albuminati. Nach den Erfahrungen von W. Grüning**) beruhen das Dickwerden und die Ausscheidungen des Präparates auf einem Gehalt an Salzen, welche bei der Darstellung vollständig entfernt werden müssen. Ein unbegrenzt haltbares Präparat lässt sich durch Fällen des Eisenoxychlorids mit Eiweiss überhaupt nicht herstellen, sondern nur durch Anwendung des Acetats und Entfernung aller Salze durch Dialyse aus saurer Lösung. Zum Schluss empfiehlt Grüning, die Gefässe, welche zur Aufnahme von Liquor Ferri album. dienen sollen, nicht mit Brunnenwasser, sondern nur mit destillirtem Wasser, dem zweckmässig etwas Natronlauge zugesetzt wird, um jedem Einfluss etwa zufällig vorhandener Säuren vorzubeugen, zu spülen.

XIII. Fermente.

Beiträge zur Kenntniss der invertirenden Fermente von Kellner, Mori und Nagaoka***). Zur Herstellung von durch Gährung erzeugten Nahrungs- und Genussmitteln wird in China

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 347.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1889, 28, 769.
***) Durch Schmidt's Jahrb. 1890, 2, 113.

und Japan eine durch Pilzthätigkeit entstandene Substanz, das Koji (sprich Ko—dschi) benutzt. Dasselbe wird gewonnen, indem man geschälten Reis durch Wasserdampf vollständig aufquellen lässt und die gewonnene Kleistermasse nach dem Abkühlen auf ca. 30° mit den Sporen eines Pilzes (einer Eurotiumart) impft. Der Kleister wird in dünner Schicht in kühlem Keller aufgestellt, und steigt die Temperatur durch die von dem Pilze eingeleiteten chemischen Processe in dem Reisstärkebrei um 13 bis 17°. Nach den Untersuchungen der Verfasser betreffen diese chemischen Veränderungen im wesentlichen die Kohlehydrate, indem aus der Stärke hauptsächlich Maltose, daneben auch Glykose und Dextrin entstehen. Diese Veränderungen werden durch ein kräftig invertirendes Ferment verursacht, welches Rohrzucker in Dextrose und Lävulose, Maltose in Dextrose, Stärke in Dextrin, Maltose und Lävulose überzuführen, aber Milchzucker und Inulin nicht zu verändern vermag. Das Koji-Ferment ist daher von der Malzdiastase und jedenfalls auch von dem Invertin der Bierhefe zu unterscheiden.

Ueber fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche von W. Sigmund*). Das Vorkommen fettspaltender Fermente im Pflanzenreiche, wie sie im Bauchspeichel thierischer Organismen auftreten, war bis jetzt noch nicht sichergestellt. So gaben die bezüglichen Untersuchungen von Krauch ein negatives Resultat, während Schützenberger das Auftreten von Glycerin und freien Fettsäuren in den Emulsionen fetthaltiger Samen feststellte. Die Untersuchungen von W. Sigmund sprechen jedoch sehr für die Existenz eines fettspaltenden Fermentes im Pflanzenreich. Die zerriebenen Samen (z. B. von Raps, Ricinus etc.) wurden mit Wasser und Glycerin ausgezogen und der Auszug mit Alkohol ausgefällt. Der durch Alkohol erhaltene Niederschlag enthielt zweifellos neben anderen durch Alkohol fällbaren Körpern auch ein fettspaltendes Ferment, wie die Einwirkung auf fette Oele und die nach 24-stündiger Einwirkung vorgenommene Bestimmung des Säuregehaltes zeigte. Die Wirkung auf die Zerlegung der Fette ist allerdings nur eine langsame und von geringer Intensität, was jedoch auch bei Versuchen mit Pancreassekret der Fall ist.

Pepsin. Bei der Prüfung des Pepsins bezüglich der eiweisslösenden Kraft nach Germ. III. muss nach Entfernung der inneren und äusseren Eiweisshäutchen die Lösung des Eiweisses in 1 Stunde erfolgt sein. Aus Gewichtsbestimmungen eines bleibenden Restes oder Zeitabmessungen bis zur Lösung des Rückstandes über Verlauf von 1 Stunde hinaus ist nicht mit Zuverlässigkeit auf den Werth einer Pepsinprobe von nicht genügender digestiven Kraft zu schliessen, sondern die einzige Möglichkeit, den Werth eines der Germ. III nicht genügenden Pepsins mit Sicherheit festzustellen, besteht darin, dass man in Versuchen mit nach und nach

*) Monatsh. f. Chemie 1890, 11, 272.

vergrösserten Pepsinmengen bestimmt, wie viel von dem minderwerthigen Pepsin erforderlich ist, das zu leisten, was Pharm. Germ. III verlangt*).

III. Galenische Präparate.

Bemerkenswerthe Notizen finden sich in den *Besprechungen über die galenischen Präparate des Arzneibuches für das Deutsche Reich***), sowie in den *kritischen Bemerkungen zum Arzneibuch für das Deutsche Reich* und die für Apotheke und Laboratorium durch dasselbe bedingten Veränderungen von E. Uteschor***).

Die *Schwierigkeiten der Beurtheilung der Frage, welche Arzneien zu den innerlichen* zu rechnen seien, werden in einem Aufsatze der Pharm. Zeitung 1890, 135 geschildert.

W. Weber†) spricht in ausführlichen Aeusserungen über die zur Zeit noch im Reiche der Unmöglichkeit liegende *Gleichmässigkeit der Pharmakopoepräparate.* Erst wenn die Wissenschaft sich voll mit der Technik vereint hat, und wenn noch viele complicirte Heilmittel, nach Erkennung ihres eigentlich wirksamen Princips, durch letzteres ersetzt werden können, ist es möglich, eine möglichst genaue Gleichmässigkeit in allen Arzneimitteln zu erreichen.

Für *Mixturen mit solchen Arzneimitteln, welche wegen zu geringer Menge der Lösungsmittel nur theilweise gelöst werden können,* erscheint eine einheitliche gesetzliche Anfertigungsmethode geboten. Solche Mixturen sind mit Hilfe von Zucker und Gummi als Schüttelmixturen zu bereiten††).

Das *Schleimigwerden der Mixturen* wird nach Kramer†††) durch drei verschiedene Mikroorganismen hervorgerufen. In neutralen oder schwach alkalischen zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit Eiweisssubstanzen und Salzen bedingt die Gährung der *Bacillus viscosus sacchari,* in sa uren Flüssigkeiten mit obigen Bestandtheilen wirkt *Bacillus viscosus vini,* und in Flüssigkeiten mit Laktose, Albuminstoffen und Salzen wirkt ein noch unbekannter Kokkus.

Aufbewahrung von dividirten Sublimatpulvern von A. Schneider§). In Papierkapseln abgetheilte Sublimatpulver, die etwa ein Jahr lang in einem ammonhaltigen Raume aufbewahrt waren, zeigten sich in Kochsalzlösung zum grössten Theile unlöslich. Die nähere Untersuchung ergab, dass darin neben etwas unverändertem

---

*) Durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 777.
**) Apoth. Zeitg. 1890, 5, 684, 698, 707, 714, 722, 734, 741, 746, 756, 763, 769.
***) Apoth. Zeitg. 1890, 5, 703, 720, 740, 748.
†) Apoth. Zeitg. 1890, 5, 74.
††) Durch Pharm. Zeitg. 1890. 35, 291.
†††) Chemist and Drugg.; durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 150.
§) Pharm. Centralh. 1889, 31, 67.

Sublimat wenig Calomel und hauptsächlich weisser Präcipitat — entstanden durch Aufnahme von Ammoniak — enthalten waren.

Arzneimittelträger. Unter dieser Bezeichnung ist eine neue Bougieform von J. Lütcke patentirt*).

Ueber *unvereinbare Vorschriften* von Joseph W. England**).

J. F. Burnett und H. Wyatt jun.***) berichten über günstige Anwendung von *Chloroformwasser* für die Aufbewahrung von pharmaceut. Präparaten, namentlich von Lösungen und Infusionen, welche leicht dem Verderben ausgesetzt sind.

Ueber die Herstellung von medicinischen Biscuits von L. Royer†). Autor empfiehlt, gewöhnliche Biscuits mit der zu incorporirenden medicamentösen Substanz an der Oberfläche zu bestreuen, zur Auflösung der Substanz mit dem geeigneten Lösungsmittel zu bespritzen, hierauf mit Zucker zu bestreuen und zu trocknen. Biscuits mit Resina Scammonii sind mit Alkohol, solche mit Santonin mit Chloroform, solche mit Calomel, welcher mit einem Drittel seines Gewichtes an Kolophonium gemischt aufgestreut wird, mit Alkohol zu besprengen. Etwas umständlicher, aber ein sehr schönes Product liefernd, ist eine andere Methode, welche darauf beruht, dass man die medicamentöse Substanz mit geschlagenem Eiweiss und Zucker gemischt auf die Biscuits streicht; ist die Substanz gefärbt, so kann man auf die erste arzneihaltige Schicht noch eine zweite — nur aus Zucker und Eiweiss bestehend — streichen.

E. Ritsert††) hat Pikrinsäure als ein völlig indifferentes *Färbungsmittel für Sublimatlösungen* erprobt.

Aquae.

Ueber *destillirtes Wasser und die zur Gewinnung desselben geeigneten Apparate* berichtet A. Link†††).

Aqua Amygdalarum amar. soll nach Th. Salzer§) schon bei der Destillation grössere Mengen *Cyanammonium* enthalten, auch soll ein und dieselbe Mandelsorte bei gleichem Verfahren Wässer mit sehr verschiedenem Blausäuregehalt liefern können. Durch fractionirte Destillation hat S. festgestellt §§), dass die letzten Destillate fast nur Cyanammonium enthalten. S. nimmt an, dass der Gehalt von Cyanammon häufig die Ursache ist, weshalb Lösungen von Morphium in Bittermandelwasser Niederschläge absetzen. Eine annähernde Bestimmung des Ammongehaltes des Bittermandelwassers verbindet S. mit der Bestimmung des Blausäuregehaltes. Das Bittermandelwasser wird zunächst ohne Zusatz von Kalilauge mit Silberlösung titrirt, bis ein bleibender

*) Durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 129.
**) The Americ. Journ. of Pharm. 1890, 20, 1. S. a. Repertor. d. Pharmacie 1890, 1.
***) Pharmac. Journ. and Transactions 1890, 1056, 237.
†) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5. Ser. tome XXI, No. 2.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 291.
†††) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 645.
§) Pharm. Zeitg 1890, 35, 669.
§§) Pharm. Ztg. 1890, 35, 747.

Niederschlag entsteht. Nach der Gleichung 2 NH_4 . Cy + $AgNO_3$ = NH_4 . NO_3 + (NH_4 . Ag)Cy_2 entspricht 1 cc Silberlösung 0,0034 Ammoniak. Hierauf fügt man Kalilauge und Chlornatrium hinzu und titrirt mit Silberlösung aus. Die vor dem Kalizusatz gebrauchten cc Silberlösung geben den Gehalt an Ammoniak an, die gesammte Menge der verbrauchten Silberlösung giebt den Gehalt an Blausäure an. Mit dieser Bestimmungsmethode hat S. festgestellt, dass den Ammoniakgehalt eine sehr schnelle Zersetzung der Blausäure begleitet*).

10 cc Bittermandelwasser gebrauchten:

am 6. October 0,6 + 1,2 = 1,8 cc Silberlösung
„ 14. „ 0,8 + 0,8 = 1,6 „ „
„ 27. „ 1,0 + 0,4 = 1,4 „ „

Nach Utescher**) ist es erforderlich, Aqua Amygdalar. amar. auf Ammongehalt zu prüfen und zwar absolute Neutralität des Bittermandelwassers zu verlangen. Bei Titrirung eines Bittermandelwassers mit Gehalt an Cyanammonium müssen in Folge frei werdenden Ammoniaks Fehlerquellen auftreten.

Dem gegenüber giebt Th. Salzer***) an, dass freies Ammoniak nicht störend wirken kann, so lange freie oder an Benzaldehyd gebundene Blausäure vorhanden ist. Nach Versuchen zeigt ein Aq. Amygd. amar. mit zunehmendem Ammongehalt Abnahme des Blausäuregehalts, während ein solches Wasser bei der Titrirung Zunahme von Blausäure zeigen müsste, falls freies Ammon lösend wirkte.

W. Laux†) bemerkt, dass die Oxydschicht, welche sich in den Destillirblasen bildet, im Stande sei, Blausäure zurückzuhalten, und dass auf diese Unreinheit oft zu geringe Ausbeute bei Destillation des *Bittermandelwassers* zurückzuführen sei, weshalb die Destillirblase vor der Destillation stets mit verdünnter Salzsäure auszuschäuern sei. L. hat unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln stets ein sehr starkes Destillat erhalten, mit höherem Gehalt an Blausäure, als der gewöhnlich als Höchstgehalt der Mandeln angegebene Amygdalingehalt von 3 % theoretisch ergiebt. Ferner bemerkt L., dass schon sein Vater stets die ganze Menge des Spiritus vorgelegt habe, da der Spiritus bei der Zersetzung des Amygdalins keine Rolle spiele und in die Destillirblase gebracht nur ungünstig wirken könne, weil eine stürmische Destillation unerwünscht ist.

Neuss††) berichtet von angestellten Versuchen über *Zersetzung des Bittermandelwassers*:

I. Unter Einfluss des directen Sonnenlichtes trübt sich Bittermandelwasser unter beträchtlichem Rückgang des Blausäuregehaltes.

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 747.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 702.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 702.
†) Apotheker-Ztg. 1890, 5, 607.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 694.

II. Eine Lösung von Morphium in Bittermandelwasser bildet durch Einfluss des Lichtes Niederschläge von Oxydimorphin.

Nach Thoms und Hirsch*) ist das specifische Gewicht eines vorschriftsmässig bereiteten *Bittermandelwassers* mit 25 % Weingeistgehalt 0,971, das in dem Arzneibuch angegebene Gewicht von 0,953 bis 0,957 entspricht den thatsächlichen Verhältnissen nicht.

A. Forcke**) giebt an, dass die zur Bereitung von *Aqua Amygdal. amar. (Ph. Germ. III)* zum Anrühren der Mandelkuchen vorgeschriebene Wassermenge zu gering sei, ferner stehe das geforderte specifische Gewicht im Widerspruch zu der gegebenen Vorschrift. Ein nach Vorschrift bereitetes Bittermandelwasser zeige das specifische Gewicht 0,969—0,971.

Aqua Laurocerasi. Nach Versuchen von A. v. d. Bovenkamp und W. v. Eek***) liefern ungeschnittene Fol. lauroc. stärkere Destillate als geschnittene.

Magnesiumsulfat in Aqua naphae von Wonka†). Verfasser untersuchte ein Präparat, welches neben sehr geringen Mengen Magnesiumsulfat reichlich Schwefelsäure enthielt. Wahrscheinlich wurde das Wasser aus ätherischem Oel durch Filtration über Magnesiumcarbonat gewonnen und dann, um die nach kurzer Zeit gewöhnlich eintretende Gelbfärbung hintanzuhalten, mit Schwefelsäure versetzt.

Capsulae.

Forret††) beschreibt ein Verfahren *zur Darstellung elastischer Gelatinekapseln* im pharmaceut. Laboratorium. Die Masse ist zusammenzustellen aus: Gelatine 16 Unzen, Aq. dest. 20 Fluidunzen, Glycerin 12 Fluidunzen, Sirup. spl. 8 Fluidunzen.

Man mischt Wasser, Glycerin, Sirup und taucht die Gelatine in die Mischung; nachdem sie gleichmässig erweicht ist, schmilzt man im Wasserbade. Zum Formen der Kapseln dienen Zinnformen, die auf einer mit Handhabe versehenen Platte befestigt sind.

Arthur Hoffmann†††) berichtet über *japanisches Pflanzenfaserpapier als Ersatz der Oblaten und Gelatinekapseln zum Einhüllen pulverförmiger Arzneimittel.* Das zum Einhüllen des Pulvers empfohlene Material ist Pflanzenpapier, welches in Japan unter der Marke „Usego" im grossen hergestellt wird; dasselbe kommt in Blättern von 50 cm Länge und 36 cm Breite in den Handel, ist von gleichmässig gelblich-weisser Farbe und von seidenartigem

*) Versammlung der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 630.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 585.

***) Ned. Tijdschr. v. Pharm. 1890, 57; durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 151.

†) Hygea 1890, 8, 89.

††) Chemist and Druggist (August 1890, 30) durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 629.

†††) Therap. Monatshefte 1890, 235.

Glanze. Es ist so dünn und zart, dass man die feinste Druckschrift durch dasselbe lesen kann, dabei aber ausserordentlich schwer zerreissbar. Das Gewicht eines Blattes beträgt 1,95 g, der Aschengehalt 1,05 %, die Asche besteht aus Eisenoxyd, Thonerde und Kalk. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass das Papier aus einem dichten Netzwerk äusserst dünnwandiger, unregelmässig kreuz und quer verlaufender, fadenförmiger Bastfaserzellen besteht. Nach Uloth's Untersuchungen sollen diese Bastfaserzellen dem in den Bergwaldungen des mittleren und südlichen Japans weitverbreiteten Strauche, *Vickstroemia conescens Meisn.* (Thymelaeaceen) angehören.

Das Pulver wird in die Mitte des kleinen viereckigen Papierabschnitts geschüttelt, die vier Papierzipfel in die Höhe gehoben und durch Zusammendrehen zwischen Daumen und Zeigefinger der rechten Hand zu einem kleinen Strange fest vereinigt, der kurz über dem gebildeten Beutelchen abgeschnitten, wobei der zusammengedrehte Theil durch die Compression des Scheerenschnittes noch fester zusammen gehalten wird. Das Beutelchen ist nun zum Einnehmen fertig, wird auf die Zunge gelegt und durch einen Schluck Wasser heruntergespült. Im Magen entfaltet sich das Papier, das Medicament entleert sich in denselben und wird resorbirt.

Ueber *japanisches Bastfaserpapier* als Ersatz der Einnehmeoblaten bringt auch ausführlichere Mittheilungen Th. Waage*).

Emplastra.

Die *Bereitung von Pflaster auf kaltem Wege* mit Körpern wie Aristol, Jodoform, Chrysarobin, Jodol, Salol etc., geschieht in der Weise, dass man die mit Oel verriebenen Körper einer mit Benzin flüssig gemachten Lanolinkautschukmasse zusetzt und hiermit Leinwand bestreicht**).

Pflasterklebmasse von H. Hager***). Zur Erhöhung der Klebfähigkeit von Pflastern empfiehlt Verf. den Zusatz einer Kautschuk- und einer Guttaperchaklebmasse, erstere für dunkelfarbige, letztere für hellfarbige Pflaster. Die Massen bestehen aus 10 Th. Kautschuk bezw. Guttapercha, 25 Th. anhydrischem Lanolin, 50 Th. Kolophon und 10 Th. Dammarharz. Der durch Waschung gereinigte und in sehr kleine Stückchen geschnittene Kautschuk wird in ein geschmolzenes Gemisch von je 25 Th. Lanolin und Kolophon eingetragen, die Mischung anfangs unter fortwährendem Rühren auf 120—130° C. und allmälig bis auf 180—200° erhitzt. Nach erfolgter Lösung werden 25 Th. Kolophon und 10 Th. Dammarharz hinzugefügt und die Masse bis zum völligen Schmelzen erhitzt. — Behufs Darstellung der Guttaperchamasse ist die Guttapercha zunächst in heissem Wasser zu erweichen, zu waschen,

*) Apotheker-Ztg. 1890, 5, 271.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 442.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 108.

von unreinen Korkstücken zu befreien, in Bänder zu ziehen und diese in kleine Stückchen zu schneiden. — Pflaster, welche viele Tage, selbst Wochen auf der Körperfläche liegen sollen, müssen mit 25 % der Klebemasse versetzt werden; wenn Mineralfette im Pflaster enthalten sind, ist der Zusatz auf 30 % zu erhöhen.

Folgende Vorschrift*) liefert ein allen Anforderungen entsprechendes *Empl. adhaes.* zum Streichen: 4500 g Oelsäure, welche bei 8—10° erstarrt, und 2500 g gesiebte Bleiglätte werden ohne Erwärmen gleichmässig gemischt und bei Seite gestellt, bis die Masse fest geworden. Nun erhitzt man im Dampfbade bis zur Pflasterconsistenz und bis sämmtliche Bleiglätte gebunden. Andererseits schmilzt man im Dampfbade: 2500 g Bleipflaster, 2500 g Bleiweisspflaster, 750 g Geigenharz, 1500 g Fichtenharz, 250 Talg und erhitzt, bis wasserfreie Pflastermischung entstanden ist. Dann setzt man das zuerst bereitete Oleïnpflaster hinzu und erhitzt über freiem Feuer bis gleichmässige Masse gebildet.

*Chloralhydratpflaster***), ein Cerat aus Resin. Pini Burgund., Bol. armen. etc. auf Leinwand gestrichen, mit gepulvertem Chloralhydrat bestreut, frisch angewendet, wird von Mariani als Ersatz des Cantharidenpflasters warm empfohlen.

Um *Emplastrum fuscum****) auch bei längerem Aufbewahren schwarz zu erhalten, wird vorgeschlagen, einen geringen Theil der Pflastermasse bis zur beginnenden Verkohlung zu erhitzen und diese tief schwarze Masse der eigentlichen Pflastermasse zuzusetzen.

Ueber Kautschukpflaster. August Schneegans und M. Corneille†) geben einige Vorschriften zu den genannten Pflastern; die Grundmasse der Pflaster besteht aus einem Gemisch von Lanolin, benzoinirtem Talg, Kautschuk und Dammarharz in wechselnden Verhältnissen. Der Kautschuk wird der Masse in Benzinlösung (1 : 6) zugefügt, welche man durch Maceration von gewalztem Kautschuk mit dem fünffachen Gewicht Benzin unter öfterem Umschütteln erhält.

Zinkoxydkautschukpflaster,	20 %.
Resina Dammar. . .	15
Seb. benzoinat. . . .	25
Lanolin	15
Kautschuk	5
Glycerin	20
Zinkoxyd	20.

Das Harz wird auf freiem Feuer geschmolzen, der Talg zugefügt und das Ganze durch Mull colirt. Dem noch flüssigen

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 371.
**) Bull. farm. 1890, S. 102 durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 324.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 670.
†) Journ. der Pharmacie v. Els.-Lothr. 1890, 17, 32.

Gemisch werden unter Rühren Lanolin und Kautschuklösung zugesetzt; nachdem das Benzin durch Erwärmen auf dem Dampfbade verflüchtigt ist, setzt man der Masse das mit dem Glycerin angeriebene Zinkoxyd zu und mischt gut. Nach genügendem Erkalten des Pflasters wird es mit der Maschine etwa in Spielkartendicke auf Shirting gestrichen. Das fertige Pflaster wird 2 bis 3 Tage an der Luft getrocknet und dann mit Mull bedeckt. Es genügt, das Präparat in Papier aufzubewahren, da das Glycerin vor weiterem Austrocknen schützt.

Jodoformkautschukpflaster, 20 %.

Resin. Dammar. . .	15
Seb. benzoinat. . .	30
Lanolin	20
Kautschuk	5
Glycerin	10
Jodoform	20.

Wird wie das Zinkoxydpflaster bereitet.

Quecksilberkautschukpflaster, 20 %.

Resin. Dammar.	20
Seb. benzoinat.	34
Lanolin	20
Kautschuk	6
Hydrargyr.	20.

Das Quecksilber wird mit Lanolin getödtet. Andererseits schmilzt man das Harz mit dem Talg zusammen, colirt durch Mull, fügt die Kautschukbenzinlösung zu und verjagt das Benzin auf dem Dampfbade. Dem noch lauwarmen Gemisch wird das Quecksilberlanolin zugefügt. Das gestrichene Pflaster ist in Blechdosen an einem kühlen Orte aufzuwahren; da es von ziemlich weicher Consistenz, so wird die Vorschrift für den Sommer entsprechend abzuändern sein.

Darstellung der Kautschuk-Pflaster von W. Grüning*). Im Handel werden zwei Sorten dieser Pflaster unterschieden: die sogen. amerikanischen Pflaster von Seabury & Johnson, welche direct auf Shirting gestrichen sind, und diejenigen von Dr. Unna, welche auf Guttaperchapapier mit einer Unterlage von Mull gestrichen werden. Bei der Darstellung dieser Pflaster hat man die richtigen Zusätze zu wählen und die Art und Weise ausfindig zu machen, in welcher diese Zusätze sich mit dem Kautschuk verbinden lassen, wozu ein Lösungsmittel gehört, welches sowohl den Kautschuk als auch die Zusätze lösen kann. Als solches erwies sich das Petroleumbenzin am geeignetsten; als Zusätze bewährten sich Mineralöl und Vaseline ferner Kolophonium und Wachs. In Petrolbenzin löst sich indess nur der in Platten oder Blättern in den Handel kommende gewalzte Kaut-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1889, 39, 801.

schuk. Soll der rohe Kautschuk in Benzin gelöst werden, so übergiesst man grosse Stücke desselben mit dem drei- bis vierfachen Schwefelkohlenstoff, welcher 7 % absoluten Alkohol enthält, und lässt so lange stehen, bis der Kautschuk den CS_2 unter starkem Quellen vollkommen aufgenommen hat. Dann stampft und knetet man ihn im Mörser tüchtig durcheinander und lässt schliesslich den CS_2 an der Luft vollständig verdunsten. So zubereitet löst sich der Kautschuk leicht in Benzin oder giebt richtiger gesagt mit demselben eine vollkommen homogene Masse, die für die vorliegenden Zwecke einer Lösung gleich kommt. Die amerikanischen Pflaster werden nach folgenden Vorschriften dargestellt:

Emplastrum adhaesivum.

4	Theile	Kautschuk
16	„	Benzin
3	„	Mineralöl
8	„	Kolophonium
6	„	Japanwachs.

Der Kautschuk wird in Benzin gelöst, darauf das Mineralöl zugesetzt und im Wasserbade erwärmt. Nebenbei schmilzt man das Kolophonium mit dem Japanwachs zusammen, giesst es zu der erwärmten Kautschuklösung, mischt gut, lässt zur Entfernung der Luftblasen etwa eine Stunde warm stehen und streicht dann warm mit der gewöhnlichen Pflastermaschine auf Shirting. Nach 1 bis 2 Tagen ist das Pflaster trocken und wird mit Mull bedeckt in einer Blechdose aufbewahrt.

Emplastrum mercuriale.

6	Theile	Kautschuk
24	„	Benzin
5	„	Mineralöl
8	„	Kolophonium
6	„	Japanwachs
6	„	Quecksilber.

Kautschuk wird in Benzin gelöst. Ferner schmilzt man das Mineralöl mit dem Kolophonium zusammen und tödtet mit dem vierten Theile dieser Mischung das Quecksilber unter Zusatz von etwas Benzin. Hierauf schmilzt man den Rest der Mischung aus Kolophonium und Mineralöl mit dem Japanwachs zusammen und mischt diese Schmelze mit der erwärmten Kautschuklösung und dem getöteten Quecksilber und streicht warm.

Emplastrum cantharidum c. Camphora.

2	Theile	Kautschuk
8	„	Benzin
2	„	Vaseline
2	„	Japanwachs
4	„	Canthariden
1	Theil	Kampher.

Man löst den Kautschuk in Benzin, giesst dazu die erwärmte Lösung des Kamphers in der eben nöthigen Menge Benzin, erwärmt bis zum beginnenden Sieden, setzt darauf das geschmolzene Gemenge aus Vaseline und Japanwachs, darauf die gepulverten Canthariden hinzu, lässt in der Wärme noch etwa eine Stunde stehen und streicht. Das Pflaster muss vor dem Gebrauche mit Oel bestrichen werden. Ausser den besprochenen 3 Pflastern bringt die amerikanische Firma noch Emplastrum Belladonnae und Opii in den Handel.

Der Vorzug der Unna'schen Pflaster soll darin bestehen, dass sie geschmeidiger sind wie die amerikanischen und auf der Wunde einen luftdichten Verschluss bilden. Bei der Bereitung dieser Pflaster benutzt man ein auf Mull geklebtes Guttaperchapapier, welches man kaufen oder auch selbst herstellen kann, indem auf eine oben angefeuchtete dicke Papierlage zuerst das Guttaperchapapier, dann der Mull gelegt wird. Alsdann fährt man mit einem mässig heissen Plätteisen darüber hinweg, so dass Mull und Guttaperchapapier eben zusammen kleben, nimmt es von der feuchten Papierlage ab und setzt es etwa eine Stunde einer Temperatur von 80 bis 100° C. aus; wobei die Guttapercha erweicht und nun vollkommen fest an dem Mull haftet.

Bei der Bereitung der Pflastermasse finden Zusätze von Kolophonium und Cera Japonica nach dem Verfasser keine Verwendung.

Emplastrum adhaesivum.

1 Theil Kautschuk
5 Theile Benzin
3 „ Mineralöl.

Kautschuk wird in Benzin gelöst, das Mineralöl zugesetzt, gut gemischt und kalt gestrichen.

Emplastrum c. Zinco oxydato.

1 Theil Zincum oxyd.
7 Theile Mineralöl
2 „ Kautschuk
10 „ Benzin.

Das Zinkoxyd wird mit dem Mineralöl verrieben, dann mit der Kautschuklösung gemischt.

Extracta.

Um ein Austrocknen und Zäherwerden der verhältnissmässig wenig angewandten *Extracte* möglichst zu verhüten, empfiehlt C. Thein*), denselben etwa 3 % Glycerin beizumischen. Um andererseits das Feuchtwerden der trocknen narkotischen Extracte, die leicht zusammenbacken, zu umgehen, verfahre man in folgender Weise: In einem Porzellanmörser erwärme man z. B. 10,0 g

*) Apoth.-Zeitg. V, 1890, 798.

narkotisches Extract und zwar auf dem Dampfbade mische nach dem Dünnflüssigwerden desselben 11,0 g Lycopodium hinzu und knete das Ganze ordentlich durch.

Aus einer stattlichen Reihe von *Extractuntersuchungen* von E. Dieterich*) entnehmen wir, dass der Alkaloïdgehalt der einzelnen zur Ablieferung gelangten Posten an der Helfenb. Fabrik bei Extract. Belladonnae zwischen 1,16 und 1,51 %, bei Extr. Hyoscyami zwischen 0,79 und 1,37 % schwankt, also in dem letzteren Falle in dem einen Posten doppelt so stark ist als in dem anderen. Dieterich plaidirt im Anschluss an diese Ungleichmässigkeit energisch für Herstellung von Extracten von bestimmtem Alkaloïdgehalt nach dem Vorgange der III. Aufl. der Pharm. Nederland., welche die Forderung aufnahm, dass ein Extr. Strychni mit mehr als 15 % Alkaloïdgehalt mit Milchzucker auf einen solchen gebracht, ein minderwerthiges aber verworfen werde.

Kremel hat dem *Dieterich'schen Aetherkalkverfahren* den Vorwurf gemacht, dass man nach demselben das Cholin als Alkaloïd mit titrire, da Cholin in Aether löslich sei. Dieterich**) bringt den experimentellen Nachweis, dass Cholin bei dem Aetherkalkverfahren nicht in die ätherische Lösung geht.

Das Verfahren zur Alkaloïdbestimmung in Extracten von van Itallie giebt nach Dieterich aus zwei Gründen ungenaue Resultate, 1. weil Chloroform einer wässerigen alkalischen Extractlösung nicht alles Alkaloïd entzieht und 2. weil sich beim Abdestilliren der Chloroformlösung stets ein Theil des Extracts zersetzen soll (s. unten).

Gegen die von H. Beckurts im Jahre 1887 veröffentlichte *Alkaloïdbestimmung in narkotischen Extracten,* wonach die wässerig-weingeistigen Extractlösungen nach dem Alkalisiren mit Ammoniak, dreimaligem Ausschütteln mit Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms auf dem Wasserbade, Aufnehmen des Rückstandes mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Zurücktitriren mit $^1/_{100}$ N-Alkali, auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht wurden, erhebt E. Dieterich***) den Vorwurf, dass durch das Abdestilliren des Chloroforms im Wasserbade der grösste Theil des Alkaloïds zersetzt würde. Der gegen obige Methode erhobene Vorwurf erwies sich jedoch als unbegründet, wie eine Reihe auf Veranlassung von H. Beckurts von Brüche ausgeführten Bestimmungen zeigten.

Zur Darstellung von Extracten mit bestimmtem Alkaloïdgehalt lässt Cavondoni†) zuvor den Alkaloïdgehalt der Rohdrogen bestimmen. Zu letzterem Zwecke lässt er die Drogen mit Alkohol und Schwefelsäure ausziehen, fällt Farbstoffe mit Bleiacetat, beseitigt den Ueberschuss an Blei durch Schwefelwasserstoff, fällt nach Ver-

*) Helf. Annal. 1889, 31.
**) Helf. Annal. 1889, 37—39.
***) Apoth. Zeit. V, 1890, 492.
†) Repertoir de Pharm. 1890, 1; d. Pharm. Zeitg. 1890, 151.

jagung desselben mit Quecksilberchlorid-Jodkalium und wägt den Niederschlag.

Eine *Zusammenstellung der Arbeiten über die Prüfung von Extracten* findet sich aus der Feder von W. Lenz*).

Das von Lloyd empfohlene *Anfeuchten der Drogen vor der Perkolation zur Darstellung von Fluidextracten* ist nach Versuchen von Dieterich**) nicht anwendbar.

C. Traub***) fordert als *Kriterium für die Consistenz der Extracte* die Bestimmung der Trockensubstanz. Für dicke Extracte verlangt er 80—82 %, für trockne Extracte 97—100 %.

Ueber die *Menstrua für Fluidextracte und Tincturen* von W. Weber†).

Extract. Aloës. Die von der Niederländischen Pharmakopöe an das trockne *Aloëextract* gestellte Forderung: „*es gebe mit 10 Theilen Wasser eine klare Lösung*“ schützt leider, wie Van Ledden-Hulsebosch††) nachgewiesen, nicht vor Fälschungen desselben, da von Seiten der Fabrikanten zur Vergrösserung der Ausbeute der Aloë nach dem Ausziehen mit Wasser in vielen Fällen noch mit dünnen Laugen behandelt wird, wodurch Harzseife in Lösung geht. Van Ledden schlägt daher vor, obigem Satze noch die Worte zuzufügen: „*saurer Reaction und hinterlasse beim Verbrennen nicht mehr als 1,5 % Asche*“.

Ueber *Extract-Cascarae sagradae.* Rullmann†††) fand bei verschiedenen Proben, mit denen er Farbenreactionen vornahm, ein als aloëverdächtig erscheinendes Extract.

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden *des Extr. Cascarae Sagradae fluid.* schlägt Findlay§) nachfolgende als zweckmässigste vor. Er macerirt die grobgeschnittene Rinde mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist und 3 Vol. Wasser 48 Stunden lang, percolirt den Auszug und erschöpft die Rinde durch weitere Percolation mit Wasser. Hierbei wird das zunächst durchgelaufene — ca. 600 cc auf 1000 Rinde — besonders aufgefangen, der Rest stark eingedampft und nach dem Abkühlen der erste Antheil und ca. 5 % Spiritus zugegeben, nach dem Absetzen filtrirt und mit Wasser verdünnt. Ein recht brauchbares Präparat wird auch bei sonst gleichem Verfahren durch Erschöpfung der Rinde mittelst Percolation mit reinem Wasser erhalten, doch sind dann nicht 5, sondern 25 % Spiritus zuzusetzen.

H. Unger§§) fand das spec. Gew. von *Extract. Cascar. Sagradae fluid.* zu 1,077, den Trockenrückstand 27,05 und 27,8 %,

---

*) Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 29.

**) Helfenb. Annalen 1890.

***) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1890, No. 32.

†) Amer. Drugg. 1890, Vol. XIX, No. 6 u. 7; Repertor. d. Pharmacie 1891, 2, 24.

††) Apoth.-Zeit. 1890, V, 219.

†††) Apoth.-Zeit. 1890, V, 165.

§) Pharm. Journ. 1889 p. 491.

§§) Pharm. Zeitg. 1889, 34, 768.

Asche 1,24 %. Dieterich hat übereinstimmend hiermit 27,93 % Trockenrückstand gefunden.

Ueber den Nachweis der Aloë in dem Extractum fluidum Cascarae Sagradae von Ludw. Reuter*). Verfasser hat einige Versuche angestellt über das Verhalten von Reagentien zu I. reinem Extract. Aloës fluid., II. reinem Extract. Cascarae fluid. und III. zu einem Gemische aus ½ Vol. Extract. Aloës fluid. und ½ Vol. Extract. Cascarae fluid. Die allgemeinen Reagentien (Eisenchlorid, Quecksilberchloridlösung und Salmiakgeist, Tanninlösung, Silbernitratlösung, Bromwasser, Natronlauge, Phosphorwolframsäure, Ferricyankalium, Molybdänschwefelsäure, Essigsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, reine Salpetersäure) haben keine practische Bedeutung für den Nachweis der Aloë im Cascara-Extracte; auch die Bornträger'sche Reaction, auf der Violettfärbung von Aloëauszügen in Petroläther mit Ammoniak beruhend (s. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, Heft 2), kann nicht Verwendung finden, da die Farbenunterschiede zu geringe sind. Sehr geeignet ist die Klunge'sche Cupraloinreaction, welche Verfasser in folgender Modification anwendet: Man dampft 10 bis 20 Tropfen des Extractes auf einem Uhrglase zur Trockne ein, nimmt mit kaltem Wasser auf und setzt zum Filtrat einige Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) hinzu; die Farbe wird bei Extract I eine gelbe, bei II eine blaugrüne, bei III eine gelbe werden, welche nach Zusatz von etwas Kochsalz und einigen Tropfen Alkohol bei I und III in violettroth übergeht, bei II unverändert bleibt.

Im Anschluss hieran macht A. Conrady**) darauf aufmerksam, dass schon das Verhalten der in Betracht kommenden Extractlösungen gegen Wasser einen Anhalt zur Unterscheidung bietet. Das Fluidextract der Cascara Sagrada ist mit Wasser in keinem Verhältnisse mischbar, ohne dass harzige Ausscheidungen stattfinden; Aloë ist bekanntlich in siedendem Wasser fast ganz löslich und behält nach dem Erkalten noch zwei Theile in Lösung, während Mischungen von Aloë und Fluidextract der Cascara Sagrada sich beim Erhitzen nicht völlig lösen und sich ein harziger Bestandtheil fest an die Glaswände anlegt.

Verfasser rügt, dass Reuter nur mit Mischungen, nicht aber mit Filtraten gearbeitet habe, und sucht zu beweisen, dass bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf die Filtrate unterscheidende Merkmale sich ergeben. Das Filtrat des wässerigen Auszuges des Cascaraextractes ist schwach gelblich gefärbt; bei vorhandener Aloë ist das Aussehen dunkler röthlich, der Trockenrückstand von verschiedenem Aussehen und lassen sich wohl auch Grenzzahlen für den Rückstand des wässerigen Auszuges feststellen. — Auf Zusatz von Tannin zu dem filtrirten Auszuge des Cascara-Extractes entsteht weder Niederschlag noch Farbenreaction, während bei Aloëzusatz ein gelber, in der Wärme sich

*) Pharm. Zeitg. 1889, 34, 745.
**) Pharm. Zeitg. 1889, 34, 761.

wieder lösender Niederschlag erhalten wird. — Bei Einwirkung von Silbernitrat auf die Filtrate kann man beim Kochen eine sofortige Reaction nicht wahrnehmen; erst nach längerem Stehen bildet sich in der Mischung von Aloë und Cascara Sagrada ein dunkelbraunrother Niederschlag, welcher lange suspendirt bleibt, während das reine Extr. Cascarae Sagradae eine ganz allmälig dunkel werdende Farbe zeigt, von gelb zu rosenroth bis dunkelroth übergehend, schwache Opalescenz, aber keine Trübung zeigend. — Auch die Einwirkung von Brom zeigt sehr deutliche Unterschiede; wird nämlich in die kalten Filtrate des wässerigen Auszugs je ein Tropfen Brom gebracht, so zeigt sich bei Cascara keine Reaction, während bei Aloë und Cascara zu gleichen Theilen eine, auch bei Aloë allein sich zeigende Reaction eintritt, nämlich orangegelbe theilweise Fällung, während ein Theil suspendirt bleibt. Daraufhin haben weitere Mittheilungen, übrigens nur polemischer Natur, L. Reuter sowie A. Conrady*) veröffentlicht.

Extractum Graminis. Nach E. Dieterich**) ist es nicht möglich, durch einfaches Ausziehen mit Wasser und nachheriges Eindampfen ein klar lösliches Extract zu gewinnen, da die Queckenwurzel durch das wiederholte Waschen und Reinigen und die zu lange andauernde Einwirkung der Feuchtigkeit ohne Ausnahme fermentirt. Ein den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechendes Extract erhält man durch Waschen frisch ausgeackerter Quecken und rasches Trocknen der Wurzel in der Wärme.

Succus Liquiritiae des Handels von P. Carles***). Verfasser warnt davor, aus dem Nachweis löslicher oder unlöslicher Stärke oder aus der Menge des in Wasser unlöslichen Theiles des Süssholzextractes auf eine Verfälschung des letzteren zu schliessen. Stärke ist ein constanter Bestandtheil der Süssholzwurzel und geht in um so grösserer Menge in den Succus über, je feiner zerkleinert die Wurzel war, je öfter dieselbe ausgekocht und je stärker sie ausgepresst wurde. Aehnlich verhält es sich den albuminoiden Substanzen gegenüber. Wie bei den meisten Extracten, so wird auch bei dem Süssholzextracte durch das Eindampfen ein Theil der in den wässerigen Auszug übergegangenen Stoffe in wasserunlösliche Modificationen übergeführt. Die Menge der letzteren ist um so grösser, je weiter das Eindampfen fortgesetzt wird. Eine Verfälschung mit Stärke kann man nur dann als erwiesen annehmen, wenn das Vorhandensein fremder Stärkekörner durch das Mikroskop mit Sicherheit constatirt ist. Für die Werthbestimmung des zu officinellen Zwecken dienenden Extractes empfiehlt Verfasser die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Glycyrrhizin.

Succuspräparate†) sind am zweckmässigsten in Blechgefässen

*) Pharm. Zeitg. 1889, 34, 770 u. 779.
**) Helf. Annal. 1889, 41.
***) Bull. soc. Roy. de Pharm. 1890, 22.
†) Durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 521.

aufzubewahren, nicht in Gläsern mit eingeriebenen Glasstöpseln. Der *Succus Liquir. dep. in bacill.* des Handels ist zwischen Wachspapier geschichtet in Blechgefässen aufzuwahren und aufrecht zu stellen.

Extractum Glycyrrhizae purum. C. R. Paddock*) giebt zu dessen Darstellung folgende „bewährte" Vorschrift. 20 Theile gepulverte russische Süssholzwurzel, 3 Theile Salmiakgeist, 60 Theile Wasser werden innigst zu einer teigigen Masse gemischt, für 24 Stunden stehen gelassen und dann mit so viel Wasser versetzt, dass die Masse halbflüssig wird. Dieselbe wird nun auf einen, mit einem guten Doppelfilter versehenen Trichter gebracht und von Zeit zu Zeit so viel Wasser nachgegossen, bis die Wurzel von allen löslichen Bestandtheilen erschöpft scheint. Bei gelinder Hitze ist dann die filtrirte Flüssigkeit abzudampfen und auf die richtige Consistenz zu bringen. Man erhält 47 bis 50 % eines probehaltigen Extractes. Vielleicht kann man bei Inangriffnahme einer grösseren Menge noch eine bessere Ausbeute erzielen.

Extractum Hydrastis canad. fluid. H. Unger**) erhielt bei Untersuchung verschiedener in den Jahren 1886 bis 1888 selbst dargestellter Extracte unter sich sehr abweichende Resultate, nämlich spec. Gewicht 1,049 bis 1,070, Trockenrückstand 21,4 bis 30 %, (Asche 2,31 %), ein Beweis für die damalige sehr ungleichmässige Beschaffenheit der Rohdroge. Neuerdings (1889) wurden bei zwei Darstellungen gleichmässigere Resultate erhalten: Spec. Gewicht 1,060 bezw. 1,0694, Trockenrückstand 23,04 bezw. 23,702 %, (Asche 1,99 %). Die Asche enthielt Spuren SiO_2, viel Mg, Ca, Spuren Fe, Mn, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kali und Natron. Der Wurzelstock der zu den letzten Darstellungen benutzten Droge ergab 4,793, die Wurzelfasern 7,67 % Asche. (Dieterich giebt für das Fluidextract 19,44, Schmitt 15,8 bis 25 % Trockenrückstand an.)

Extract. fluid. Marrubii von Frederick G. Hertel***). Aus dem mit Spiritus dilutus bereiteten Fluidextract setzen sich bereits nach einer Woche wohlgebildete Krystalle ab, ohne dass dadurch das Extract seine Bitterkeit einbüsst. Erhitzt man dieselben auf Platinblech, so schmelzen sie zunächst, um dann zu verkohlen und sich zuletzt ohne Rückstand zu verflüchtigen. Sie lösen sich völlig in Chloroform, Alkohol und Aether, kaum in Wasser, gar nicht in Benzin, durch Säuren werden sie nicht gefärbt, geben mit Fehlingslösung keine Zuckerreaction, auch keine Niederschläge mit den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien. Aus ihrer alkoholischen Lösung werden sie durch Bleiacetat nicht gefällt. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol kann man die nadelförmigen, gelblichen Krystalle reinigen, sie bewahren aber auch im farblosen Zustand den ihnen eigenen, sich langsam

*) The Druggists Circular 1890, Vol. XXXIV, No. 12, 281.
**) Pharm. Zeitg. 1889, 34, 768.
***) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. XX, No. 6.

entwickelnden, bitteren Geschmack. Eine reichere Ausbeute als durch blosses Absetzen erhält man durch Behandeln des Extract. fluid. Marrubii mit Bleiacetat und Versetzen mit H_2S. — Aus dem Gesagten geht hervor, dass verdünnter Alkohol kein geeignetes Menstruum zur Darstellung des Marrubiumfluidextractes ist, während ein Fluidextract aus einer Mischung von 2 Theilen H_2O, 3 Theilen Alkohol und 5 % Glycerinzusatz keinen krystallinischen Bodensatz abschied. Die zierlichsten und schönsten Marrubiinkrystalle erhält man durch Krystallisation aus kaltem Alkohol.

Quantitative Bestimmung des Leberthrans im Malzextract mit Leberthran. Nach J. B. Nagelvoort*) kocht man 25 g der zu untersuchenden Substanz mit dem 10fachen Volumen Wasser ungefähr eine Stunde lang, bringt den noch warmen Inhalt in einen grossen Scheidetrichter, lässt 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, nachdem man die Waschwasser aus der Flasche dem Inhalt des Scheidetrichters zugefügt hat. Dann trennt man die obere schaumige Schicht von der unteren wässerigen und schüttelt sie mit ungefähr 500 cc kochenden Wassers aus und setzt den Scheidetrichter abermals 24 Stunden lang bei Seite. Man wiederholt diese Operation so lange, bis die wässerige Flüssigkeit sich klar abscheidet, was gewöhnlich nach 3 bis 4 Tagen der Fall ist. Dem zurückgebliebenen schaumigen Theil fügt man 100 cc einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Chloroform zu, welche dem Chloroform allein, welches zu leicht verseift, vorzuziehen ist. Hierauf schüttelt man tüchtig um, trennt die einzelnen Schichten, sammelt in einer Porzellanschale, entfernt den Aether und das Chloroform, lässt abkühlen und wägt. Multiplicirt man das Resultat mit 4, so erhält man den Procentgehalt Oel, der dem Malzextract beigemischt ist. Das Oel selbst muss ebenso wie die ursprüngliche Droge allein, auf die Jodabsorptionszahl, auf freie und gebundene fette Säuren, spec. Gewicht, Jod und Eiweiss untersucht werden.

Adrian**) berichtet von einer Specialität unter dem Namen *„Solution of cod liver oil in extract of malt"*, aus der sich durch Wasserzusatz kein Oel ausscheidet. Das für dieses Präparat verwandte Malzextract ist nach der Pharmacopoe der Vereinigten Staaten bereitet und enthält bei 60 % Maltose und Dextrin 8 % Stickstoffsubstanzen und 30 % Wasser. 100 Th. Malz werden mit 100 Th. kaltem Wasser gemischt; nach 6tägiger Berührung wird die Mischung mit 30 ° C. warmem Wasser (400 Th.) 1 Stunde bei 53 ° gehalten und dann ausgepresst. Das Einengen geschieht im Vakuum bei höchstens 54 °. A. hat solches Malzextract dargestellt und konnte diesem nach und nach bis 50 % Leberthran einverleiben. Derselbe hält das Präparat aber nicht für eine Lösung, sondern für eine Emulsion.

---

*) Amer. Journ. of Pharm. 1890, Vol. XX, No. 6.
**) Journal de Pharm. et de Chimie 1890, 21, 21—25.

Infusa.

Ueber *concentrirte Infusionen und Decocte* von Charles D. Moffat*).

Nach dem neuen Arzneibuch soll zur Darstellung von *Decoctum Althaeae* die Altheewurzel mit Wasser übergossen, eine halbe Stunde ohne Umrühren stehen und dann durchgeseiht werden. Das Verbot des Umrührens wirkt nun zwar überraschend, doch haben in dieser Richtung angestellte Versuche gelehrt, dass die vom Arzneibuche vorgeschriebene Darstellungsweise völlig berechtigt ist, nach welcher das Umrühren für unnöthig gehalten wird, hingegen mehr Werth auf *die Feinheit* des Schnittes der Wurzel gelegt wird**).

Forcke***) hat Versuche angestellt, welche die Ursache des *Gelatinirens von Digitalisinfusen* erklären sollten, und schliesst aus seinen Beobachtungen: Das Gelatiniren wird verursacht durch zu langes Erhitzen des Infusums unter nachträglicher Einwirkung von gährungserregenden Mikroorganismen bei Gegenwart von Zucker. Es wird also das in den Blättern enthaltene Pektin durch das lange Erhitzen in eine Modification überführt, welche unter Einfluss von Gährungserregern bei Gegenwart von Zucker in den gelatinösen Zustand übergeht. Ein verschiedenes Verhalten der zu verschiedenen Vegetationszeiten gesammelten Blätter konnte hinsichtlich des Gelatinirens nicht beobachtet werden, dagegen erwies es sich, dass die Blattstiele einen grösseren Gehalt an gelatinirendem Stoff enthalten. Bei strikter Befolgung der Vorschrift der Pharm. Germ. zur Bereitung der Infusa ist nach seiner Erfahrung ein Gelatiniren ausgeschlossen, wenn die von den langen Blattstielen befreiten elegirten Blätter verwendet werden.

Infusum Sennae cps. L. Manstetten†) hat durch genaue Versuche festgestellt, dass nur ein genau nach Vorschrift der Pharm. III dargestelltes Infus. sennae cps. gleichmässige gute Eigenschaften besitzt; Manna sowohl wie Tartar. natron. müssen nach dem Koliren der erkalteten Flüssigkeit zugefügt werden.

Balhorn††) versetzt das genau nach Pharm. III bereitete Infus. sennae cps. mit 10 bis 15 % Wasser und dampft im Wasserbade zum ursprünglichen Volum wieder ein, wobei sich ein kompakter Bodensatz bildet, während das klare überstehende Infusum sehr haltbar und von erprobter guter Wirkung ist.

Goeldner†††) schlägt vor, den Auszug der Sennesblätter zum *Infusum sennae compositum* ebenfalls *kalt* zu bereiten, wie

*) The Chem. and Drugg. 1890, Vol. XXXVI, No. 514, 250; Repertorium der Pharmac. 1890, 164.

**) Apoth.-Zeitg. V, 1890, 797. Auch bei Bereitung des Sirups ist das Umrühren zu entbehren.

***) Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 615.

†) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 305.

††) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 331.

†††) Versammlung der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Pharm. Zeitg. 1890, 35, 769.

zum *Sir. Sennae* bereits im neuen Arzneibuch vorgeschrieben ist. Therapeutische Versuche mit kalt bereiteten Auszügen der Sennesblätter seien sehr befriedigend ausgefallen. G. giebt folgende Vorschrift zur Bereitung des *Infusum sennae compositum*: Die vorgeschriebene Menge Sennesblätter wird mit kaltem destillirten Wasser 1½ Stunde unter öfterem Umrühren ausgezogen, dann kolirt und das Natrium-Kaliumtartrat mit der Manna durch Erhitzen bis zum einmaligen Aufkochen gelöst, worauf 3 % des ganzen Gewichts Glycerin zugesetzt werden. Dies Infusum soll sehr haltbar sein.

Herrmann*) glaubt, dass ein Zusatz von 3 % Glycerin keine Gewähr biete für Haltbarkeit im Sommer, ebenfalls spricht Ritsert*) gegen Glycerinzusatz.

Seifert*) hält die Bereitung des Präparates durch Ausziehen in der Wärme für rationell, der Schleim könne durch Aufkochen mit etwas Bolus entfernt werden.

Herrmann*) hat durch erhöhten Mannazusatz, Erhitzen und Watteverschluss ein haltbares Präparat erhalten.

Liquores.

Um den *Liquor Kal. arsenic.***) klar zu erhalten, wird die besondere Bereitung eines Spir. melissae cps. empfohlen nach folgender Vorschrift:

7	Theile	Fol Melissae
5	„	Cort. Citri
2,5	„	Sem. Myrist.
1,5	„	Cort Cinnam.
1,5	„	Caryophyll.

werden geschnitten oder zerstossen mit 150 Theilen Spiritus und 250 Theilen Wasser übergossen und davon durch *langsame* Destillation vorsichtig 200 Theile abgezogen.

J. Lüttke***) neutralisirt, um ein farbloses Präparat zu erhalten, die noch nicht auf 100 Theile gebrachte und mit Karmelitergeist versetzte Lösung des arsenigsauren Kalis genau mit Essigsäure und ergänzt alsdann auf 100 Theile. Das so erhaltene Präparat soll selbst nach längerem Stehen keinen schmutzig braunen Ton annehmen.

Franke†) empfiehlt zur Erlangung eines haltbaren *Mucilago Gummi arab.*, das Gummi mit ammoniakalischem Wasser abzuwaschen und zur Abstumpfung der freien Säure dem Wasser 20 % Aq. Calc. zuzusetzen.

Ueber den *Begriff von Limonade* von E. Harnack††).

---

*) Versammlung der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Pharm. Zeitg. 1890, 35, 769.

**) Durch Pharm. Zeitg. 1890, 35, 462.

***) Pharm. Centralh. 1890, 31, 559.

†) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 457.

††) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 399.

Olea.

Cantharidenöl. Nach E. Dieterich*) ist das beste Lösungsmittel für Cantharidin Aceton (1 : 38), dann folgen Kreosot, Chloroform (1 : 65), Carbolsäure, Essigäther, Eisessig; von den fetten Oelen sind Sesamöl und Olivenöl geeigneter zur Bereitung von Cantharidenöl als das Rapsöl, welches die Pharm. Germ. II empfiehlt. Dieterich empfiehlt zur Bereitung des Cantharidenöls, um das Auskrystallisiren des Cantharidins zu verhindern, einen Zusatz von Aceton. Man löst 1 g Cantharidin in 40 g Aceton durch vorsichtiges Erhitzen auf und mischt dazu 960 g Ol. Rapae oder besser Ol. Olivarum.

Cremor Olei Jecoris und verwandte Präparate. Zur Bereitung von wohlschmeckenden, combinirten Leberthranpräparaten werden folgende Vorschriften gegeben:

Cremor Morrhuae (seu Olei Jecoris).

Ol. Jecoris	6 Fluid-Ounzen
Vitell. ovi unius	—
Gi. Tragacanth. pulv. . . .	10 grains
Elixir saccharini	30 minims
Tinct. benzoës simpl. . . .	45 minims
Spiritus chloroformii . . .	3 Fluid-Drachmen
Ol. äther. (beliebiger Sorte, zur Verbesserung des Geschmackes)	12 minims
Aq. destill. q. s. ut fiant . .	12 Fluid-Ounzen,

Man giebt den Tragant in einen Mörser und verreibt mit etwas Olivenöl, fügt dann das Eigelb hinzu und nach und nach so viel Wasser, dass eine dicke Pasta entsteht; dann mischt man abwechselnd Wasser und Leberthran hinzu, giebt in eine Flasche, setzt Spirit. chloroformii, Elix. saccharini sowie Tinct. benzoës und die nach Belieben gewählten ätherischen Oele hinzu, schüttelt gut um und ergänzt zuletzt unter wiederholtem Schütteln auf 12 Fluid-Ounzen.

Cremor Morrhuae Pancreaticus.

Cremor Morrhuae . . .	12 Fluid-Ounzen
Pancreatin	30 grains
Natr. bicarbon.	150 grains.

Cremor Morrhuae cum Sodii et Calcis Hypophosphito.

Cremor Morrhuae . . .	12 Fluid-Ounzen
Hypophosphit. Sodii . .	48 grains
„ Calcis . .	48 grains.

Die Hypophosphite werden in Wasser gelöst und dann der Emulsion zugemischt.

*) Helf. Annal. 1889, 21.

Cremor Morrhuae phosphoratus.

Cremor Morrhuae . . .	12 Fluid-Ounzen
Ol. phosphor. (Ph. Brit.) .	29 minims.

Das Phosphoröl wird dem Leberthran vor Bereitung der Emulsion zugemischt.

Cremor Eucalypti.

Cremor Morrhuae . . .	12 Fluid-Ounzen
Ol. Eucalypti	2 Fluid-Drachmen.

Cremor Terebenae.

Cremor Morrhuae . . .	12 Fluid-Ounzen
Terebenae	2 Fluid-Drachmen.

Bei Bereitung dieser Emulsion hat man das Tereben gleich nach dem Zusatz des Eigelbes beizumischen*).

Jodeisenleberthran von Guiseppe Barone**). Zur Darstellung eines klaren und haltbaren Leberthranes mit Jodeisen empfiehlt Autor nach folgender Methode zu arbeiten: Auf ein Kilo Leberthran nimmt man 2,05 g Jod und 1 g Eisenfeile; man giebt letztere beiden in ein Reagierglas und fügt ca. 1 g absoluten Alkohols oder soviel davon hinzu, dass Jod und Eisen gerade bedeckt sind. Man erwärmt gelinde im Wasserbade, bis alles Jod gebunden ist, verdünnt mit ca. 3 g Alkohol, erwärmt wiederum gelinde und giesst die Jodeisenlösung, ohne die wenigen Centigramme ungelöst gebliebenen Eisenpulvers zu beachten, in den Leberthran, schwenkt das Reagenzglas mit etwas Alkohol nach, welchen man gleichfalls dem Leberthran zufügt. Momentan färbt sich der Leberthran braun, nimmt aber schon nach kurzer Zeit nahezu die ihm vor Zumischung des Jodeisens eigene Farbe wieder an. Ein Kilo dieses Jodeisenleberthrans enthält 2,5 g Jodeisen. Es ist darauf zu achten, dass absolut wasserfreier Alkohol angewandt wird, da anderenfalls der Leberthran trübe wird.

Pilulae.

Pillen-Einnehmer werden als praktische Neuheit von Gg. H. Mürrle***) in Pforzheim in den Handel gebracht. Es sind Einnehmegläschen, welche am oberen inneren Rand ein Körbchen tragen, in welches die Pille gelegt wird.

Ueber Selbstbereitung der in der Receptur abzugebenden Pillen von G. Hochstetter†). Bezüglich der Bereitung der Pillen ist hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie sich im Magen oder den nachfolgenden Verdauungsorganen leicht auflösen. Ein übermässiger Zusatz von Rad. Althaeae zu Pillenmassen er-

*) Chem. und Drugg. by Pharm. Record. 1889, Vol. X, No. 24.

**) Schweiz. Wochenschr. f. Pharmac. 1889, 27, 50.

***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 647.

†) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1889, 28, 400.

schwert die Löslichkeit im Magen, während Rad. Liquirit. den Zweck erfüllt und namentlich bei Zusatz von etwas Zuckerpulver sehr leicht lösliche Massen liefert. Kreosotpillen verfertigt der Verfasser, indem 1,5 Kreosot, 2,5 Rad. Liquirit., 1,25 Sacch. mit Aq. dest. q. s. angestossen und zu 30 Pillen geformt werden. Diese Pillen trocknen an der Luft leicht ab, sind verhältnissmässig klein, werden nicht feucht und lösen sich in kaltem Wasser binnen 10 Minuten vollständig auf. Zur Verdeckung des Kreosotgeruches überzieht man die Pillen mit Kollodium.

Zur Bereitung von *Pilul. aloëticae ferrat.* empfiehlt Köhler*) nachfolgende Methode: Aloë und Ferrosulfat werden fein gepulvert und mit einer Mischung gleicher Theile von Mucilago und Spiritus saponat. zu einer breiigen Masse angestossen. Schon nach einigen Sekunden erhärtet die Mischung zu der denkbar besten Pillenmasse.

*Pilulae aloëticae ferratae***) Ph. Germ III lassen sich in Folge der vorgeschriebenen Anwendung von Seifenspiritus besser formen als früher, verlieren jedoch den Glanz nach einiger Zeit und sind empfehlenswertherweise mit aetherischer Tanninlösung zu lackiren.

Pilulae Blaudii von G. J. Wonka***). Nachstehende Vorschrift soll eine sehr gute Masse geben, welche sich lange Zeit grün erhält:

Ferr. sulfur.		
Sacchar. alb.	āā	10
Kal. carbonic.		5
Rad. Althaeae		
Magnesia usta	āā	0,05
Glycerin		15

oder so viel, dass man eine Masse erhält, aus welcher 100 bis 150 Pillen hergestellt werden.

Pilulae Blaudii von Ch. Mrasek†). Derselbe hat bei einer vergleichenden Prüfung der Vorschriften zu den genannten Pillen auf ihre Löslichkeit nachstehende Resultate erhalten, wobei gleich schwere Pillen und salzsäurehaltiges Wasser von 30 bis 40° zur Anwendung kamen, während die Pillen bei ruhigem Stehen beobachtet wurden:

1. Ferr. sulfur.		
Kal. carbon.	āā	10
Traganth		1
Ungt. glycerin. q s.		

Nach 5 bis 10 Minuten zerfallen.

---

*) Apoth.-Zeit. 1890, V, 189.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 677.
***) Hygea 1890, 3, 35.
†) Hygea 1890, 1, 3.

2. Ferr. sulfur.
Kal. carbon. ăă part.
Glycerin. q. s.
Magnesia usta q. s.
Nach 12stündigem Stehen fast unverändert

3. Ferr. sulfur.
Kal. carbon. ăă part.
Mucilago q. s.
Pulv. succi liqu. q. s.
Nach $1^1/_2$ Stunden zerfallen.

4. Ferr. sulfur.
Kal. carbon.
Mel alb. . . . . ăă 3,75
Nach 1 Stunde 50 Minuten zerfallen.

5. Ferr. sulfur.
Kal. carbon. . . . . ăă 15
Traganth. 0,5
Glycerin gutt. nonnull.
Borax 0,1
Mucilago 8
Rad. alth. 1,5
Nach 2 Stunden 30 Minuten zerfallen.

6. Ferr. sulfur.
Kal. carbon. . . . . ăă 10
Traganth 1
Pulv. rad. liqu. 4
Nach 1 Stunde 30 Minuten zerfallen.

7. Ferr. sulfur. 3,88
Kal. carbon. 2,18
Sacchar. 0,68
Traganth. 0,22
Glycerin
Aqua . . . . ăă 0,125.
Nach 1 Stunde 10 Minuten zerfallen.

Herstellung von Chininpillen von E. Sohet*). Zum Anstossen von Pillenmassen, welche ganz oder grösstentheils aus Chininsulfat bestehen, empfiehlt Verfasser die Anwendung der Milchsäure. Drei Tropfen der Säure liefern mit einem Gramm Chininsulfat eine plastische Pillenmasse. Sind kleine Mengen von Aloë, Belladonnawurzel oder Ferr. lacticum der Masse einzuverleiben, so braucht man einige Tropfen Säure mehr. Die auf diesem Wege hergestellten Pillen sind haltbar und in Wasser leicht löslich. Da ferner die Milchsäure ein normaler Bestandtheil des menschlichen Organismus ist, so dürfte durch Zuführung so kleiner Mengen der Säure ein schädlicher Einfluss nicht zu befürchten sein.

Pillen mit Kaliumpermanganat von Seebode**). Kaliumpermanganat wird mit Vaselin abgerieben und dann Extract und Pulver zugesetzt; es erfolgt hierbei keine Verpuffung. Im Weiteren

*) Bull. soc. Roy. de Pharm. 1890, 27.
**) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 15.

werden zur Bildung der Pillenmasse Kaolin und Wasser empfohlen, auch Kal. silicat. und Talcum*).

Keratinirte Pillen von D. Teessen**). Für die Anfertigung keratinirter Pillen giebt Verfasser folgende Vorschriften:

Rp. Chloreti ferriei cryst. 3
Olei cacao 6
Paraffini liquid. . . . . . gtt. 12

M. f. pilulae No. 60. Involve oleo cacao liquefacto et sicca.

Pilulas, ter vel quater eodem modo tractas et denuo rotundatas conquassa solutione.

Keratinei ammoniacale et sicca.

Hac operatione quater vel quinquies peracta obduce argento.

Rp. Nitratis argenti 0,600
Oleï cacao 5
Paraffini liquid. . . . . gtt. 15
M. f. pilulae No. 60. Involve etc.

Pilulae Phosphori. Zur Bereitung von Phosphorpillen löst E. Lieventhal***) den Phosphor in Schwefelkohlenstoff, mischt die Lösung mit der nöthigen Menge Süssholz- und Süssholzextractpulver und rührt, bis fast aller CS_2 sich verflüchtigt hat, fügt dann die nöthige Menge Wasser hinzu und überzieht die geformten Pillen mit Tolubalsam. Verfasser erreicht auf diese Weise eine vollständig gleichmässige und feine Vertheilung des Phosphors.

Phosphorpillen stellt Röhrig†) in der Weise her, dass Erbsen in einem Phosphorsirup eingeweicht und durch Umrühren in Mehl wieder getrocknet werden (als Mittel gegen Ratten u. s. w.).

Phosphorpillenmasse bereitet J. Rolffs††) in der Weise, dass der heisse Mehlbrei dem unter Wasser geschmolzenen Phosphor zugesetzt wird, die erkaltete Masse wird mit weiterer Menge Mehl zur plastischen Masse geknetet. Mit dieser Masse stellt R. die Pillen dar *ohne Anwendung einer Maschine*, wozu 4 Personen erforderlich sind (als Mittel gegen Ratten u. s. w.) s. auch Miscellen.

Sapones.

Ueber flüssige medicinische Seifen. N. Saidemann†††) empfiehlt die Verwendung von flüssigen Seifen, da

1. nur bei flüssiger Consistenz der Seife die Einreibung gut erfolgen und Seife nach Belieben entfernt oder auf der Haut belassen werden kann.
2. Arzneimittel lassen sich mit flüssiger Seife leichter vermischen, in derselben auflösen und in beliebigen Mengen zusetzen, was bei festen Seifen nicht der Fall ist.

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 299.
**) Ber. v. d. Nederl. Maatsch. t. Bevord. d. Pharm. 1890, 6, 413.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 757.
†) Pharm. Ztg. 1890, 35, 694.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 670.
†††) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1889, 29, 818.

3. Flüssige Seifen können stets aus Pflanzenölen dargestellt werden, welche von den Thierfetten, die auch von gefallenen Thieren herstammen können, in sanitärer Beziehung den Vorzug verdienen.

Der Verfasser giebt für seine Seifen folgende Vorschrift: 1 Theil Aetzkali wird in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 4 Theilen Oel (Oliven- oder Sesamöl) und 1/4 Theil Alkohol gemischt und das Gemenge 10 Minuten stark geschüttelt; man lässt es eine Stunde unter öfterem Schütteln stehen, verdünnt alsdann mit der gleichen Wassermenge und filtrirt nach mehrtägigem Stehen. Die Seifen haben die Consistenz von dickem Glycerin, enthalten einen Ueberschuss von Fett und bis zu 70 % Wasser.

L. Lichtenstein*) berichtet über *Prüfung der medicinischen Seifen.* Die Seifen sind auf Wassergehalt zu prüfen nach bekannter Methode. Die Bestimmung des Alkaligehaltes und der Fettsäuren wird thunlichst vereinigt. Man löst 20 g Seife in nicht zu kleiner Porzellanschale in 100 cc Normalsalzsäure durch Erwärmen auf dem Dampfbade. Zur abgeschiedenen obenschwimmenden Fettsäure giebt man genau gewogene Menge Paraffinum solidum, lässt schmelzen und dann erkalten, worauf man den Paraffinkuchen abnimmt, abtrocknet, bei 50° trocknet und wägt. Aus diesem Gewicht berechnet man die wasserhaltige Fettsäure der Seife. Die zur Lösung der Seife angewandte Menge Normalsalzsäure giebt nach Titration mit Normalalkalilösung Aufschluss über den Gehalt an Na_2O oder K_2O. Der Wassergehalt einer guten Natronseife soll höchstens 20 %, der einer Kaliseife 35—40 % betragen. Die Summe des so bestimmten Wassergehaltes, der Säure und des Alkalis muss ungefähr dem Gewicht der Seife gleichkommen, sonst enthält die Seife fremde Bestandtheile, worauf nach dem Veraschen zu prüfen ist. Häufigste Verunreinigung ist Wasserglas.

Sapo Hydrargyri ciner. kalin. von E. Lieventhal*). 450 Theile Schweinefett werden mit 135 Theilen Kalihydrat (gelöst in etwa 800 Theilen Wasser) verseift und so weit abgedampft, dass das Gewicht der Seife 1000 Theile beträgt. Andererseits verreibt man 50 Theile Quecksilber mit 10 Theilen Quecksilbersalbe, setzt dann 0,15 Theile Kalihydrat, gelöst in 0,35 Theilen Wasser, zu, rührt, bis eine fadenziehende Masse entstanden ist, und fügt schliesslich 100 Theile der oben erwähnten Kaliseife hinzu. Die Quecksilberseife enthält 33 % Quecksilber und besitzt die Consistenz eines dicken Linimentes, das mit der Zeit fest wird.

Schwefelseife. Fett wird geschmolzen und in den Rührkessel filtrirt; die Schwefelblüthe wird mit heisser Kalilauge angerührt und dem mit der nöthigen Menge Lauge verseiften Fett zugefügt, auch Parfüm wird sofort zugesetzt und das Ganze so lange gerührt, bis eine zügig dicke Masse entstanden, die in Formen ge-

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 685.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 757.

bracht wird. Ein Zusatz von 1 % Schwefel genügt, geringer Glycerinzusatz ist noch empfehlenswerth. Fügt man zur bereits dicken schwefelhaltigen Seifenmasse Birkentheeröl, so erhält man gute medicinische *Theerschwefelseife**).

Schwefelsandseife wird dargestellt wie die Schwefelseife mit 30 % Sandzusatz — feiner Quarzsand oder Bimsteinpulver**).

Kampherseife, Jodseife, Bromseife werden analog der Schwefelseife dargestellt; der Kampher ist im Oel zu lösen**).

*Carbolseife***). Auf 50 kg Seifenmasse kommen 200 g reine Carbolsäure mit 500 g Wasser angeschüttelt. Die Mischung ist einzurühren, sobald die Seifenmasse beginnt zügig zu werden; kräftiges Rühren ist erforderlich.

*Sapo medicatus u. Opodeldok****). Zur Bereitung von Opodeldok wird von den verschiedenen zu diesem Zwecke empfohlenen Seifen die medicinische als geeignetste vorgeschlagen, vorausgesetzt allerdings, dass man nicht käufliche, sondern selbst dargestellte hierzu verwendet. Die Darstellung derselben nimmt man am besten im Kolben, den man hin und wieder umschüttelt, vor und bringt dann den fertigen Seifenschleim in eine Porzellanschale zum Aussalzen. Nach dem Abspülen, Pressen und Trocknen der Seife wird sie durch ein grobes Pulversieb gepulvert, das feine Pulver für die Receptur abgesiebt, während das grobe zum Opodeldok Verwendung findet. Die Lösung der Seife in Spiritus geschieht im Kolben und bei ganz gelinder Wärme.

Sirupi.

Syrupus oder Sirupus? Hager†) leitet das Wort von *σύρω*, *σύρειν* und ὄπος ab und hält deshalb die Schreibweise „Syrupus" für die allein richtige.

Zur Sterilisation der Sirupe schlägt Otto P. Böhm††) nachfolgendes Verfahren vor. Man stellt die mit Sirup gefüllten Flaschen auf einen in einem gewöhnlichen Kocher befestigten Drahteinsatz, umgiebt sie soweit mit Wasser, dass sich der Flaschenbauch eben unter dem Niveau befindet, und erhitzt während ca. 30 Minuten das Wasser zum Sieden. Nach einer halben Stunde werden dann die Flaschen mit gut gebrühten Korken verschlossen, wobei man die Vorsicht zu gebrauchen hat, dass die Finger mit dem in den Flaschenhals ragenden Theil des Korkes nicht in Berührung kommen.

Ueber die *Bildung von Invertzucker in Frucht- und anderen Sirupen* von R. Hundrieser s. S. 309.

Unger†††) hat in ausführlichen Versuchen über die Beschaffenheit, Gehalt und Haltbarkeit kalt und heiss bereiteter *Auszüge von*

---

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 610.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 618.
***) Apoth.-Ztg. 1890, V, 644.
†) Pharm. Centralb. 1890, 31, 761.
††) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 582.
†††) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 14.

Rad. Althaeae angestellt und kommt zu der Ansicht, dass nur ein heiss bereiteter Auszug der Wurzel alle heilkräftigen Bestandtheile derselben aufnimmt und dass ein heiss bereiteter Auszug aus *frischer gut erhaltener* Wurzel haltbarer ist als ein kalt bereiteter, der nur wenige Procente der wirksamen Bestandtheile der Wurzel enthält. U. schlägt daher vor, den Auszug zum Sirupus Althaeae und Decocta Althaeae heiss im Dampfbade zu bereiten.

Sir. Alth. erwähnt U. als sehr geeignetes Vehiculum für Kreosotmixturen.

Eine Mischung von

Kreosot	2,0
Sir. Alth.	100,0
Liq. Ammon. anis. .	2,0

hält das Kreosot sehr gut vertheilt, und der Kreosotgeschmack ist gut verdeckt.

Sirupus fragariae. Nach Franz Musset*) bringt man 3 Pfd. reife wilde Erdbeeren in eine weithalsige Flasche, überschüttet sie mit $3^1/_2$ Pfd. Zuckerpulver und mengt durch Schwenken. Das Gemisch wird darauf drei Tage unter öfterem Schwenken in den Keller gestellt und alsdann auf einen Flanellfilter (hergestellt durch Einlegen eines Flanelltuches in einen Glastrichter) gebracht. Das Auslaufen dauert etwa 36 Stunden, während welcher Zeit das Gefäss bedeckt im Keller bleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 2,4 Liter Sirup von sehr feinem Aroma. Um den Saft haltbarer zu machen, muss derselbe in kleine Gläser gefüllt und in Wasser erhitzt werden; die Gläser werden alsdann gut gekorkt und liegend aufbewahrt.

Nach einer anderen Vorschrift**) werden 5000 g Walderdbeeren zerquetscht und in einer mit Watte lose verschlossenen Flasche zum Gähren gestellt. Nach beendigter Gährung fügt man 100 g Spiritus und 1400 g destillirtes Wasser hinzu und presst zwischen Holzplatten stark ab, stellt 12 Stunden an kühlem Ort bei Seite und filtrirt. Auf 35 Th. des Filtrats nimmt man 65 Th. feinsten reinen Zucker. Die Lösung erfolgt in der Kälte, indem man den Zucker in Stückchen in einen Beutel bringt, der am Tenakel befestigt, in der oberen Schicht des Sirups hängt. Jede Berührung mit Metall ist ängstlich zu vermeiden.

Mel rosatum. Nach folgender Vorschrift erhält man einen klar bleibenden *Rosenhonig****) von vorschriftsmässiger Beschaffenheit: 500 g Rosenblätter macerirt man mit 1800 g 90 %igem Spiritus 24 Stunden; dann fügt man 1000 g Wasser hinzu, mischt, lässt noch 2 Stunden stehen und presst ab. Der Colatur fügt man 250 g Glycerin hinzu und zieht den Spiritus ab. Der Rückstand wird in einer Porcellanschaale bis auf 500 g eingedickt, 12 Stunden bei Seite gestellt und dann filtrirt. Dem Filtrat fügt man hinzu 4800 g Mel. depur. und dampft auf 5000 g ein.

---

*) Pharm. Centralh. 1890. 21, 230.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 385.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 371.

Rollfs*) benutzt zum schnellen *Filtriren von Succus Rubi idaei* einen grossen Trichter, dessen untere Hälfte er mit grösseren und kleineren Glasstücken füllt, hierauf kommt eine in Gaze gehüllte Schicht eines Breies von Filtrirpapier und hierauf wieder Glasstückchen. Man filtrirt solange Wasser hindurch, bis dieses klar abläuft, giesst nun den Succus darauf, und sobald dieser das Wasser verdrängt hat, beginnt die schnelle und klare Filtration.

*Tamarindensirup mit Eisen***) stellt man dar nach Bull. farm. durch Auflösen von 7,0 löslichen Eisencitrat in ein wenig Wasser und Mischen dieser Lösung mit 180,0 Tamarindensirup.

Stili.

Ueber medicamentöse Stifte von A. Jacques Garesnier***). Zur Herstellung von Stiften mit Cuprisulfat, Kreosot etc. empfiehlt Autor, 1 g des wirksamen Principes (wenn fest, natürlich fein gepulvert) mit 30 Tropfen Glycerin und 10 Tropfen Ricinusöl zu mischen, dann 30 g Seifenpulver (auf 1 g Kreosot nur 4 g Seife) zuzusetzen und die Mischung auf dem Wasserbade zu erwärmen zur Erzielung einer halbflüssigen Masse, welche in Glasröhren aufgesogen werden kann, aus welch letzteren sich die fertigen Stifte nach dem Erkalten leicht herausstossen lassen. Nach dieser Methode fertigte Autor Cuprisulfatstifte von 12 cm Länge und 0,3 bis 0,4 cm Dicke an. Autor nimmt an, dass das Kupfersulfat während der Operation unter dem Einfluss der Fettsäure der Seife zum Theil in Kupferoleat übergeführt wird.

Suppositoria.

Gluten-Suppositorien von G. Vulpius†). Die unter diesem Namen von einer Fabrik in New-York in den Handel gebrachten etwa 1 g schweren Suppositorien gegen Hartleibigkeit bestehen aus Cacaobutter, der 10 % Weizenmehl zugesetzt waren.

Tablettae.

Comprimirte Tabletten. Die comprimirten Tabletten sollen nach Arnold's††) Beobachtungen den Darm häufig unverändert passiren.

E. Dieterich†††) schlägt als einfachstes Mittel, die Löslichkeit zu bewirken, eine Zwischenlagerung von Zucker vor, dies genügt bei *Bismuth-, Chinin-, Lithionsalzen, Magnesia* und *Salol*. Bei anderen fügt man noch einen Quellkörper (Traganth) neben Zucker hinzu; bei *Salicylsäure* ist ausserdem geringer Zusatz von Natrium. bicarb. erforderlich.

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 472.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 324.
***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 20. 12; 1890. 21, 1.
†) Pharm. Centralh. 1889, 10, 755.
††) Therap. Monatsh. 1890, 4, 159.
†††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 400.

Tincturae.

Tincturae. Zur Erzielung einer Gleichmässigkeit der Tincturen hält Buttin*) folgende Punkte für die wichtigsten:

1. Jede Substanz muss in der richtigen, grösseren oder geringeren Zertheilung dem Lösungsmittel zugesetzt werden.
2. Nach der Maceration ist der Alkoholverlust nur vor dem Auspressen zu ersetzen.
3. Der Alkoholgehalt des Menstruums muss der Natur der aufzulösenden Substanz angepasst und stets von ganz constantem Titer sein.
4. Die Bestimmung des Trockenrückstandes und die Festsetzung eines procentigen Mindestgehaltes dient zur Controle der Tincturen.
5. Das bei 15 ° zu bestimmende Gewicht kann von Nutzen sein, z. B. bei Tincturen mit mineralischen Bestandtheilen.

A. Hucklenbroich**) berichtet ausführlich über praktische Anwendbarkeit eines Breies von Papierfilterschnitzeln zum Filtriren schwer filtrirbarer Tincturen.

H. Wefers-Bettink und C. Guldensteeden-Egeling***) geben zur Bereitung der *Tinctura ferri aromatica,* welche seit einiger Zeit in den Handel gebracht und auch durch die Aerzte verordnet wird, folgende Vorschrift:

Rp. Ferri oxydati saccharati 70, Sacchari albi 100, Spiritus cinnamomi 50, Spiritus aurantiorum 100, Aquae depuratae 680, misce et filtra.

Tinctura haemostyptica †) ist eine mit Secale cornutum hergestellte Tinctur, die nach Erfahrungen von Fritsch††) sehr beachtenswerte Erfolge in der gynäkologischen Praxis erzielt. 1,0 g Tinctur enthält 0,1 Secale cornut.

Zur *Bereitung von Jodtinctur* †††) wird nachfolgende Methode vorgeschlagen: „In eine etwa 2 cm weite und 40—50 cm lange Glasröhre, die unten zu einer nadeldünnen Spitze ausgezogen und im Bürettenhalter befestigt ist, bringt man ein wenig reine Verbandwatte, beschickt die Röhre dann mit grob zerriebenem Jod und giesst das Lösungsmittel durch einen Trichter nach und nach auf. Nach Verbrauch des Weingeistes, was einige Stunden in Anspruch nimmt, ist die Jodtinctur fertig.

Unguenta.

A. P. Luff §) stellte Versuche an darüber, in welchem Maasse Salben mit verschiedener Grundlage von der Haut absorbirt und

*) Journ. de Pharm. et de Chimie 1890, No. 8; durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 768.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 660.
***) Nederl. Tydschr. v. Pharm., Chem. en Toxicol. 1890, 2, 207.
†) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 818.
††) Therap. Monatshefte V, Januar.
†††) Apoth.-Ztg. 1890, V, 40.
§) Monatshefte für pract. Derm. 1890, 58; durch Apoth.-Ztg. 1890, 5, 436.

in den Gesammtkreislauf übertreten können. Die Salben wurden in Schafsblase gehüllt, in ein Becherglas mit Wasser von 36,66 ° aufgehängt und bei dieser Temperatur gehalten, von Zeit zu Zeit wurden Proben des Wassers untersucht. Das Resultat war folgendes

Die Exosmose begann:

bei Vaselin und Jodkalium nach Verlauf von 1 Stunden
„ Fett „ „ „ „ „ 9 „
„ Lanolin „ „ „ „ „ 24 „
war noch kein Jodkalium in das Wasser übergegangen.

Die Exosmose begann:

bei Vaselin und Carbolsäure nach Verlauf von 2³/₄ Stunden
„ Fett „ „ „ „ „ 7 „
„ Lanolin „ „ „ „ „ 24 „

Die Exosmose begann:

bei Vaselin und Resorcin nach Verlauf von 16 Stunden
„ Fett „ „ „ „ „ 15 „
„ Lanolin „ „ „ „ „ 24 „

Die verschiedene Geschwindigkeit in der Resorption beruht also in den physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Grundlagen und ist nicht vom Schmelzpunkt abhängig. Lanolin hat denselben Schmelzpunkt wie Vaselin und Fett einen geringeren als Vaselin. Für Salben, deren wirksame Bestandtheile resorbirt werden sollen, ist Vaselin demnach die geeignetste Grundlage, während für Salben, welche ihrer lokalen Wirkung wegen angewandt werden, das Lanolin die geeignetste Grundlage ist.

Ueber den Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung von E. Dieterich*). Nach zahlreichen Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass eine Mischung von 80 Theilen Oelsäure und 20 Theilen weissen Wachses mehr Wasser zu binden vermag als reines Lanolin, welches man gewohnt ist, für denjenigen Salbenkörper zu halten, welcher das meiste Wasser zu binden vermag; dieses vermag ein Gemisch aus 80 Theilen Lanolin und 20 Theilen Olivenöl. — Die Aufnahmefähigkeit gegen Jodkaliumlösung ist grösser, als gegen reines Wasser. Am günstigsten wird die Diffusion des Jodkaliums beeinflusst durch Butterfett, Cocosöl, durch Mischungen von Cacaoöl mit Schmalzöl, Olivenöl, Gänsefett und durch Chesebroughvaseline. Die Chesebroughvaseline wie auch die in neuerer Zeit warm empfohlene Germaniavaseline geniessen hinsichtlich der Paraffinsalbe den Vorzug, sehr gering ist die diffundirte Menge Jodkalium beim Lanolin und Mischungen desselben. Beziehungen zwischen der Wasseraufnahmefähigkeit eines Salbenkörpers und seiner Fähigkeit, die Diffusion zu beeinflussen, existiren nach Dieterich's Versuchen nicht. Frisch bereitete Salben zeigen im Allgemeinen mehr Einfluss auf die Diffusion, als die vier Wochen alten Salben, Weingeistzusatz ist ohne Einfluss auf dieselbe, wogegen ein Zusatz von Salicylsäure sie erhöht, ebenso und zwar stärker als ein Säure-

*) Helf. Annal. 1889, 115.

zusatz, ein solcher von Alkali, welcher auch, wohl in Folge von theilweiser Verseifung, die Wasseraufnahmefähigkeit begünstigt.

H. G. Brooke*) macht Vorschläge über das Färben von Salben, welche sichtbaren Körpertheilen speciell dem Gesicht aufgetragen werden sollen. Zinkoxyd und Bismuthnitrat oder -Carbonat sind passend für weisse Färbungen; am passendsten ist das erste. Künstlicher rother Zinnober giebt der Haut am ähnlichsten scheinende Färbungen, doch kann es nicht in solchem Maasse in Anwendung genommen werden, dass es gelingt, andere gefärbte Substanzen damit zu verdecken, es hat sich gezeigt, dass Umbra naturalis für diesen Zweck sehr geeignet ist. Die Farbe darf der Salbe erst zugesetzt werden, wenn alle übrigen Bestandtheile bereits einverleibt sind, um richtige Farbentöne zu treffen.

Unguentum Glycerini. Zur Darstellung dieser Salbe genügt nach Maerker**) die Hälfte der von Germ. III vorgeschriebenen Menge Traganth.

Ein Beitrag zur Herstellung der Hebrasalbe von Dr. Goldmann***). Die Hebrasalbe ist bekanntlich nicht lange haltbar; schon nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen zeigt sie einen stark ranzigen Geruch, ungleiche Consistenz und Farbe. Verfasser hat festgestellt, dass nicht, wie Anfangs von ihm angenommen wurde, das Wasser die Haltbarkeit dieser Salbe beeinträchtigt, sondern dass das Schweineschmalz und Olivenöl, die theilweise schon in ranzigem Zustande, unverseift, im Pflaster enthalten sind, theils dem Pflaster bei Herstellung der Hebrasalbe erst zugesetzt werden, das schnelle Ranzigwerden derselben veranlassen. Auf Grund seiner Versuche empfiehlt er, frisch gefälltes Bleioleat zu verwenden, dieses mit Paraffinum liquidum und Lanolin zu vermischen, wodurch eine für längere Zeit haltbare Hebrasalbe zu erzielen sei. Für die Herstellung des Bleioleates giebt er folgende Vorschrift: 100 Theile Plumbum aceticum werden in 500 Theilen Aqua destillata fervida gelöst, filtrirt und dem Filtrat 150 Theile in 750 Theilen Aqua destillata gelöster Sapo venetus zugesetzt. Durch Malaxiren unter warmem destillirten Wasser wird die überschüssige Bleilösung, das restirende Wasser durch starkes Pressen entfernt. Von dem so gewonnenen Bleioleat werden 52 Theile auf dem Wasserbade mit 8 Theilen Paraffinum liquidum in einer Porzellanschale geschmolzen und bis zum Erkalten gemischt. Zur Darstellung der Hebrasalbe werden 60 Theile des paraffinirten Bleioleates mit 40 Theilen Lanolin. puriss. gemischt. Die Salbe sei gelbweiss. Dieselbe, sowie auch das paraffinirte Bleioleat, sollen nach des Verfassers Erfahrungen ca. 4 Monate lang haltbar sein.

In einer kritischen Besprechung der Hebrasalbe nach Goldmann hält es C. Glücksmann†), im Gegensatz zu Goldmann,

*) Monatshefte f. pract. Derm. durch Apoth-.Ztg. 1890, 5, 435.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 819.
***) Therap. Monatsh. 1890, 35.
†) Zeitschr. des allg. österr. Apoth.-Vereins 1890, 28, 189.

sehr wohl für möglich, dass beim Verseifen von 2 Theilen Fett durch einen Theil Bleioxyd — vorausgesetzt, dass keine Spaltung der Oelsäure in mehrere Säuren mit niederem C-Gehalt eintritt — basisches Bleisalz gebildet wird. Da der Process der Bleipflasterbildung noch nicht genügend aufgeklärt ist, so hält es schwer, zu einem bestimmten Urtheil über das wirksame Princip der Hebra'schen Salbe zu gelangen, indess glaubt Verfasser, dass gerade die basischen Verbindungen des Bleioxyds mit den Fettsäuren die eigentliche Wirksamkeit der genannten Salbe bedingen und steigern, entgegen der Ansicht Goldmann's, nach welcher das wirksame Princip in den neutralen Verbindungen zu suchen sei. Um eine haltbare, nicht ranzig werdende Salbe zu erhalten, schlägt der Verfasser vor, ganz von der Verwendung der Oleate bei der Bereitung der Hebrasalbe abzusehen, da diese ungesättigten Verbindungen der Ranzidität grossen Vorschub leisten, und die Fällung des Bleisalzes nicht mit Oelseife (Marseiller Seife), sondern mit einem stearin- oder palmitinsauren Alkali (Stearinseife) zu bewirken. Was schliesslich die „indifferente Substanz" anlangt, die nach Goldmann aus einer Mischung von Lanolin und Paraffinöl dargestellt wird, so weist der Verfasser darauf hin, dass es bei der verschiedenen Wirkung dieser Körper dem Fett gegenüber wünschenswerth sei, ein fettsaures Glycerid, also eine vollkommen gesättigte Verbindung, herzustellen entweder durch eine irrelevante Correctur der natürlichen Fette oder Oele oder vielleicht besser auf synthetischem Wege.

Emil Schmid*) ist im Zweifel darüber, ob die von Goldmann vorgeschlagene Hebrasalbe dieselbe Wirkung besitzt wie die nach der ursprünglichen Vorschrift bereitete Salbe, und stellt deshalb folgende Fragen auf: Ist es wirklich zweifellos, dass der Process beim Kochen darin besteht, dass nur ein Theil Olivenöl, dieser aber vollständig, zersetzt (verseift) wird und der restirende Theil unzersetzt beigemischt bleibt? oder wäre es doch auch möglich, dass alles Olivenöl, dafür aber nicht so vollständig, zersetzt wird?

Hierzu bemerkt F. Goldmann**):

1. Derjenige Theil des Oeles, welcher mit dem Bleioxyd in Reaction tritt, kann nicht anders als vollständig zersetzt (verseift) sein.
2. Das überschüssige Oel kann keine anderen Veränderungen erleiden, als jedes Olivenöl, das einige Zeit bei höherer Temperatur gehalten wird (Condensation).
3. Das Oel, das nicht gebunden ist, kann in dem Pflaster nicht anders beigemischt sein.
4. Chemische Verbindungen bilden sich nach ganz bestimmten Gesetzen, eine halbfertige Verbindung giebt es nicht. Deshalb ist es auch nicht möglich, dass alles Olivenöl, dafür aber nicht so vollständig, zersetzt wird.

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1890, 28, 43.
**) Ibidem 1890, 28, 63.

Um das Extinguiren des Quecksilbers bei der Bereitung von *Ugt. hydrarg. cin.* bedeutend zu erleichtern und zu beschleunigen, wird empfohlen, die zum Abreiben vorgeschriebene Menge Talg nicht mit dem Schmalz zusammen zu schmelzen, sondern den Talg in Stücken mit dem Quecksilber und Schmalz zu verreiben. Talg lässt sich so mit Schmalz zur völlig homogenen Masse verreiben und das Extinguiren des Quecksilbers erfolgt überraschend schnell*).

Mirmelstein**) empfiehlt Ugt. Hydrarg. cin. zur Dispensation in Dosen, in Papierhülsen auszugiessen, nachdem bis zur Dickflüssigkeit erwärmt ist. Demgegenüber bemerkt E. Dieterich***), dass ein zur Dickflüssigkeit erwärmtes Ungt. Hydrarg. cin. immer eine etwas ungleichmässige Vertheilung des Quecksilbers nach dem ruhigen Stehen zeige, die graue Salbe könne nur durch *Pressen* in Kugeln und Stangen geformt werden, wenn Gewähr für gleichmässigen Quecksilbergehalt geleistet werden soll. Solche Präparate der *Helfenberger* Fabrik seien Ungt. Hydrarg. cin. ohne jeden Zusatz, nur überzogen mit dünner Schicht von Ol. Cacao.

Globuli Ugt. Hydrarg. und die *Salbe* in *Stangenform* aus der Fabrik von E. Dieterich, Helfenberg, nach neuer Vorschrift hergestellt, lassen sich auch nach längerer Aufbewahrung leicht zerdrücken und zerreiben. Die Stangen sind wie die Globuli mit Ol. Cacao überzogen und durch Einschnitte genau abgetheilt †).

Unguentum leniens. Maerker††) empfiehlt die Verwendung von Arachisöl anstatt des Mandelöls nach folgender Vorschrift: 4 Th. Cer. alb., 5 Th. Cetac. werden mit 28 Th. Arachisöl zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten unter fortwährendem Verreiben 4 Th. Arachisöl und hierauf 16 Th. Aq. Rosar. c. Borac. (1 %) hinzugemischt. 50 g dieser Salbe wird 1 Tropfen Ol. Rosar. hinzugefügt.

Ueber Paraffinsalbe. Um zu entscheiden, ob eine Paraffinsalbe Wasser beigemischt enthält, empfiehlt A. Schneider†††), dieselbe mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat auf einem Objectträger zu mischen; bei Gegenwart von Wasser sieht man mit blossem Auge oder bei schwacher Vergrösserung in der Salbenmischung rothe Tröpfchen der entstandenen Permanganatlösung. Eine wasserfreie Paraffinsalbe mischt sich mit $KaMnO_4$ ohne die geringsten Lösungserscheinungen.

Glycerinum saponatum mit Zinkoxyd§): 95,0 g des 92 %igen Glycerin. saponat. werden mit 5,0 Zinkoxyd gemischt. Das so erhaltene Präparat ist rein weiss und hält sich unverändert lange Zeit, höchstens zieht es an der Oberfläche etwas Wasser an. Es

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 354.
**) Pharm. Zeitschr. f. Russl. durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 497.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 497.
†) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 755.
††) Pharm. Ztg. 1890, 35, 121.
†††) Pharm. Centralh. 1890, 31, 67.
§) Durch Apoth.-Ztg. 1890, 5, 435.

ist so hart, dass man es mit dem Spatel schaben kann; auf die Haut gebracht, wird es vollkommen weich und lässt sich völlig verreiben, besonders wenn man den reibenden Finger einmal mit Wasser benetzt. Das Präparat wirkt ausgezeichnet gegen Sprödigkeit der Hände. Für leichtere Eczeme eignet sich besser die folgende Zusammensetzung: 78,0 g des 92 %igen Glycerin. saponat. werden mit 20,0 g Zinkoxyd und 2,0 Amylum gemischt.

Glycerinum saponatum mit Schwefel: 90,0 g des 92 %igen Glycerin. saponat. und 10,0 Sulfur. sublim. oder 70,0 des Glycerin. saponat., 10,0 Zinkoxyd und 20,0 Sulfur. sublimat. werden gemischt. Beide Präparate, welche keine Färbung der Haut bedingen, werden als gute Mittel gegen Acne empfohlen.

Glycerinum saponatum mit Jodoform: Das Glycerinum saponatum verträgt einen fast unbegrenzten Jodoformzusatz, durch den es zu einer harten Masse wird. Hebra verwendet meist einen Zusatz von 5 % Jodoform. Die Salbe wird geschabt auf die Wunden etc. gebracht, worauf sie sich verflüssigt. Ein Vortheil dieses Präparates ist auch der verminderte Jodoformgeruch ohne Zusatz eines desodorirenden Mittels.

Glycerinum saponatum mit Chrysarobin: 90,0 g des 92 %igen Glycerin. sapon. werden mit 10,0 Chrysarobin gemischt. Das Präparat ist dunkelgelb und färbt sich an der Luft oberflächlich braun.

Glycerinum saponatum mit Hydroxylamin: 99,0 des 92 %igen Glycerin. sapon. werden mit 1,0 salzsaurem Hydroxylamin gemischt. Das Präparat stellt eine schön weisse, weiche Salbe dar.

Glycerinum saponatum mit Ichtyol: 95,0 g des 92 %igen Glycerin. saponat. werden mit 5,0 Ammon. sulfoichtyolicum gemischt. Zu einem ähnlichen Präparat mit Zinkoxyd werden 80,0 Glycerin. sapon., 10,0 Ammon. sulfoichtyol. und 10,0 Zinkoxyd gemischt.

Glycerinum saponatum mit Carbolsäure: Die gebräuchlichsten Mischungen sind mit Zusätzen von 2 oder 3 % Carbolsäure. Das Aussehen dieser Präparate ist sehr schön; durch Zusatz krystallisirter Carbolsäure wird das durchscheinende Aussehen des Glycerin. saponat. bis zur Durchsichtigkeit erhöht. Das Präparat erstarrt erst in 1—2 Tagen.

Vina.

Vinum Chinae *).

50 g Cort. Chin. cont.
50 g Spir. dil.
450 g Wasser

werden 2 Tage macerirt. Nach dem Abpressen übergiesst man nochmals mit 50 g verdünntem Spiritus und 450 g Wasser und verfährt wie oben. Die vereinigten Colaturen dampft man ein bis auf 100 g, stellt 2 Tage an kühlem Ort bei Seite, filtrirt,

* Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 371.

dampft das Filtrat bis zur dünnen Extractconsistenz ein und löst in

50 g Glycerin
150 g Sir. spl.
1,0 g Acid. citric.

Dann fügt man hinzu

40 g Spir. Vini Cognac
760 g Sherry

und stellt mindestens 14 Tage an einem kühlen Ort bei Seite.

*Vinum Chinae ferrat.**).

In 1000 g *Vin. Chinae* werden kalt gelöst

10 g Ferr. citr. ammon.
0,5 g Acid. citric.

und 14 Tage bei Seite gestellt an einem kühlen Ort, dann wird filtrirt.

*Vinum Condurango***).

100 g Cort. Condurango
100 g Spir. dil.
900 g Aq. dest.

werden 48 Stunden digerirt, der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 50 g Spir. dil. und 450 g Aq. dest. ausgezogen. Die vereinigten filtrirten Flüssigkeiten werden auf 50 g eingedampft.

Nun fügt man hinzu

0,5 g Citronensäure
40,0 g Cognac
40,0 g Glycerin
70,0 g Sir. spl.
400,0 g Sherry
400,0 g süss. Ungarwein

stellt 14 Tage bei Seite und filtrirt.

*Vin. Cocae***).

100 g Folior. Cocae übergiesst man mit

50 g Cognac
800 g Sherry
200 g süssen Ungarwein

macerirt 6 Tage. Nach dem Abpressen löst man 0,5 g Citronensäure und stellt bis zur Filtration mehrere Tage bei Seite.

Verbandstoffe.

Zur Bereitung der *antiseptischen Wundschwämme* wählt man möglichst feinporiges Material von der Grösse eines mittleren Apfels, wäscht mit kaltem Wasser aus, um den Staub möglichst zu entfernen, und taucht die Schwämme sodann in eine sehr concentrirte Sodalösung. Nach wiederholtem Eintauchen und Auspressen werden dieselben mit reinem Wasser wieder ausgewaschen und zur Entfernung der noch vorhandenen kalkigen Bestandtheile

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 371.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 401.

mit verdünnter Salzsäure (1:6) behandelt. In dieser Lösung lässt man die Schwämme ca. 6 Tage liegen. Hierauf werden sie mit reinem Wasser ausgewaschen und sind nun ganz hell geworden. Man imprägnirt sie nun mit einer aus 10 g Carbolsäure, 20 g 90 %igem Alkohol, 100 g Wasser und 30 gtt. Lavendelöl bestehenden Mischung. Nach einigen Tagen Verweilens in dieser Lösung werden die Schwämme mit destillirtem Wasser von dem grössten Theil der Carbolsäure befreit, und sind nach dem Trocknen zum medicinalen Gebrauch bereit. Das Lavendelöl verdient vor den anderen Essenzen als Zusatz zur Carbollösung den Vorzug, da es nach Angaben von Pasteur selbst bedeutende antiseptische Eigenschaften besitzt*).

O. Märker**) giebt folgende Vorschrift zur *Imprägnirflüssigkeit für 20 %ige Jodoformgaze:* Jodoform, gepulvertes Colophonium je 10 g, Natriumhyposulfit 0,5 g löse man durch Reiben im Mörser in 1 Kilo 94 %igem Alkohol und füge der Lösung endlich noch 20 g Glycerin zu. Mit der Flüssigkeit werden 100 Meter (ca. 200 g) Verbandmull in einem geeigneten geräumigen Gefäss durchwalkt und dann sogleich unter Vermeidung des Sonnenlichtes getrocknet. Die kleine Menge Natriumhyposulfit ist vollständig indifferent und soll nur frei werdendes Jod binden. 1 %ige Watte wird in derselben Weise unter Fortlassung des Colophoniums dargestellt.

Jodoformgaze bereitet man zweckmässig***) nach folgender Vorschrift:

50 g Jodoform
10 g Colophonium
5 g Tereb. laricin.
10 g Ol. Ricini

werden in der Wärme gelöst in

700 g Spiritus
250 g Aether.

Andererseits löst man

1,5 g Natr. carbon. pur. in
150 g Wasser und
50 g Glycerin.

Beide Lösungen werden erwärmt gemischt. Mit dieser Flüssigkeit befeuchtet man in geeigneter Porcellanschaale je nach dem gewünschten Procentgehalt 500 g oder 250 g etc. Verbandmull. Man durchwalkt so lange, bis eine gleichmässig gelbe Farbe des Stoffes erzielt und keine Flüssigkeit mehr abtropft, worauf man über Leinen bei Ausschluss des Sonnenlichtes und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Ein Zusatz von Natriumthiosulfat, um die Zersetzung des Jodoforms zu verhüten, ist zu verwerfen, da solche Gaze bald stark nach schwefliger Säure riecht.

Ueber jodirte Baumwolle. Zur Darstellung eines rationellen Präparates, welches schon bei sehr gelinder Wärme (des Körpers)

*) Journ. de Chim. et de Pharm. 1890, 61.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 401.
***) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 432.

leicht den Jodgehalt abgiebt, geben L. Bréaudat und H. Chatelineau*) folgende Methode an: Die Baumwolle wird zunächst mit 2 %iger Natriumcarbonatlösung während einiger Minuten behandelt, ausgepresst, gewaschen, hierauf eine halbe Stunde lang mit 4 %iger Calciumchloridlösung in Berührung gebracht, dann so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, schliesslich noch mit durch Salzsäure (5 %ige) angesäuertem Wasser während einer Viertelstunde behandelt, ausgewaschen und getrocknet. Die so vorbereitete Wolle ist vorzüglich befähigt, Jod zu absorbiren (Méhu). Man bestreut nun die Baumwolle mit feingepulvertem Jod, rollt locker zusammen, giebt sie in eine mit Glasstöpsel zu verschliessende Flasche und erwärmt zuerst die Flasche mit Inhalt ganz gelinde, dann im Wasserbade so lange, bis die entwickelten Joddämpfe absorbirt sind. Die Absorption wird nach zweistündigem Erwärmen auf 100° C. vollendet sein und man hat dann Baumwolle, in welcher Jod sehr gleichmässig und fein vertheilt ist.

Sublimatgaze mit 0,5 % Gehalt bereitet man gut nach folgender Vorschrift**):

1,25 g Sublimat gelöst in
300 g Spiritus
125 g Glycerin.
Andererseits 5 g Natr. chlorat. pur. gelöst in
175 g Aq. dest.

werden gemischt und 250 g Verbandmull damit imprägnirt.

Ueber Sublimatverbandstoffe von Alb. Link und A. Voswinkel***). Dieselben beobachteten bei Sublimatbestimmungen in Verbandstoffen, dass, je nach der Art des Ausziehens der Verbandstoffe mit heissem oder kaltem Wasser, längerer oder kürzerer Dauer des Ausziehens, abweichende Resultate erhalten werden; es werden bei sonst gleicher Behandlungsweise aus den Verbandstoffen beim Ausziehen mit heissem Wasser niedrigere Gehalte an Sublimat erhalten als beim Ausziehen mit kaltem Wasser. Wurde ein kalt bereiteter klarer Auszug der Sublimatwatte zum Sieden erhitzt, so trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines weisslichen Niederschlages, der sich bei näherer Prüfung als Ausscheidung von Quecksilberchlorür mit organischer Substanz erwies; auch aus Sublimatmull wurde die gleiche Ausscheidung erhalten. Bei den ohne Zusatz von Chlornatrium bereiteten wässerigen Auszügen einer Sublimatwatte verhielten diese sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wesentlich anders, als die unter Zusatz von Chlornatrium bereiteten Auszüge, da die rein wässerigen Auszüge durch H_2S zwar sofort schwarz gefärbt wurden, aber selbst nach tagelangem Stehen kein Absetzen eintrat. Auch liess die trübe Flüssigkeit durch Filtriren sich nicht klären, dagegen bewirkte Chlornatrium, oder besser noch Oxydation der Lösungen,

*) Répert. de Pharm. 1889, III. sér. No. 12.
**) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 433.
***) Pharm. Centralh. 1890, 31, 253.

das Abscheiden des Schwefelquecksilbers. Wie aus den von den Verfassern ausgeführten Analysen hervorgeht, vermindern sich auch mit der längeren Dauer des Ausziehens auf kaltem Wege die Gehalte der Auszüge an gelösten Quecksilberverbindungen. Die Verfasser lassen deshalb, entsprechend dem Vorschlage von Beckurts, die Sublimatverbandstoffe mit kaltem, chlornatriumhaltigem Wasser kurze Zeit ausziehen, um eine Reduction des Sublimats möglichst zu verhindern.

Um die Natur des Körpers festzustellen, der sich ausscheidet, wenn man einen kalt bereiteten wässerigen Auszug aus Sublimatwatte zum Sieden erhitzt, wurden 100 g Sublimat mit 50 g Watte unter Wasserzusatz 4 Tage auf 70 bis 80 ° C. erwärmt oder so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit im verdünnten Zustande mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr gab.

Bei der fractionirten Krystallisation schied sich zunächst noch reines Sublimat aus, und erst die Mutterlauge lieferte kleine Mengen der gesuchten Verbindung. Dem äusseren Ansehen nach waren diese Krystalle regelmässig mehr oder weniger gelblich gefärbt und zeigten entweder die Form von unregelmässigen viereckigen Täfelchen oder von feder- oder fächerartig verwachsenen Nadeln. Erstere Form wurde bei solchen Krystallen beobachtet, die einen Gehalt von etwa 12 % organischer Substanz aufwiesen. Die Krystalle sind vollständig wasserfrei, beim Erhitzen auf 100 bis 120 ° C. färben sie sich dunkler, wie es scheint, unter beginnender Zersetzung. Bei der Analyse wurden constante Zahlen nicht erhalten, der Quecksilberchloridgehalt schwankt bei den einzelnen Präparaten zwischen 95 und 96 %; durch Umkrystallisiren ist es nicht möglich, den Körper zu reinigen, da hierbei das Quecksilberchlorid theilweise reducirt wird. Die besprochenen Krystalle unterscheiden sich dadurch vom Sublimat, dass ihre verdünnte wässerige Lösung (1 : 7500) durch H_2S nicht gefällt, sondern nur schwarz gefärbt wird; aus der gleichen Lösung wird durch phosphorige Säure nicht Calomel abgeschieden, sondern eine Verbindung dieses mit organischer Substanz. Beim Erhitzen im Röhrchen verflüchtigen sich die Krystalle unter Hinterlassung einer schwarzen Kohle; mit Kalihydrat geschmolzen, entwickeln sie Acroleïngeruch; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schwärzen sie sich, bei längerem Erhitzen unter Zusatz von Weingeist tritt Geruch nach Fruchtäther auf. Aus mehreren Krystallisationen der Chloridverbindung wurde durch Reduction mittels phosphoriger Säure die Chlorürverbindung dargestellt. Sie scheidet sich als weisses, seidenglänzendes Pulver krystallinisch ab und bildet unter dem Mikroskop feine, wasserfreie, krystallinische Nadeln, die beim Erhitzen auf Platinblech unter Verkohlung flüchtig und in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen löslich sind. Auch bei dieser Verbindung wurde ein constanter Gehalt an Quecksilberchlorür nicht gefunden. Die chemische Natur der in den Quecksilberverbindungen enthaltenen organischen Substanz lässt keinen Zweifel darüber, dass sie Xylose darstellt, da die von

Wheeler und Tollens für diesen Körper angegebenen Reactionen auch mit der von den Verfassern aus den Quecksilberverbindungen abgeschiedenen organischen Substanz erhalten wurden. Schliesslich haben die Verfasser noch durch einen vorläufigen Versuch den Nachweis zu liefern gesucht, dass in der entfetteten Watte Holzgummi enthalten sei. Zu diesem Zwecke wurde die Watte nach dem von Wheeler und Tollens angegebenen Verfahren behandelt, wobei etwa 0,15 % Holzgummi erhalten wurden, welches, mittels verdünnter Schwefelsäure in Xylose übergeführt, die für diesen Körper charakteristischen Reactionen gab.

Aus den Versuchen der Verfasser ergiebt sich, dass die entfettete Watte Holzgummi enthält und dass bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Watte und die daraus bereiteten Gewebe, sowie auf alle Holzgummi enthaltenden Stoffe das Holzgummi allmälig in Xylose übergeführt wird. Diese Xylose vereinigt sich mit dem Quecksilberchlorid zu Doppelverbindungen, wirkt aber ausserdem bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei höherer Temperatur, reducirend auf das Quecksilberchlorid ein, unter Bildung einer Xylosequecksilberchlorürverbindung. Unaufgeklärt ist es vorläufig, ob die Xylosequecksilberchloridverbindung eine constante Zusammensetzung hat und ob ausserdem noch weitere Einwirkungen des Sublimats auf andere Theile der Wattesubstanz (Cellulose) stattfinden, worüber sowie über das eingehendere Studium dieser Körper die Verfasser sich weitere Mittheilungen vorbehalten.

Link*) fand bei der Untersuchung von *Watte*, die er anstellte um die Körper festzustellen, welche in der Sublimatwatte störend auf das Sublimat wirken, dass *reine entfettete Watte* des Handels noch beträchtliche Mengen *Stearinsäure* enthält, die der Watte wahrscheinlich künstlich zugesetzt wird, um ihr besseres Ansehen zu verleihen und das Knirschen der Watte beim Zusammendrücken mehr hervortreten zu lassen.

Weiter theilen Alb. Link und A. Voswinkel**) über *Sublimatverbandstoffe* Untersuchungen mit, deren Resultate sich kurz in folgender Weise zusammenfassen lassen: Die Baumwolle enthält Holzgummi, Xylose und andere noch nicht scharf charakterisirte organische Körper, die sowohl mit Quecksilberchlorid als auch mit Quecksilberchlorür Verbindungen eingehen. Die vom Holzgummi befreite Cellulose ist ohne reducirende Einwirkung auf Quecksilberchlorid; durch die Beobachtung von Vanillingeruch ist das Vorhandensein von Coniferin in der Watte wahrscheinlich gemacht. Die Umsetzungsproducte des Holzgummis und die Verbindungen derselben mit Quecksilbersalzen müssen noch eingehender studiert werden. Um haltbare Sublimatverbandstoffe zu erzielen, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Zur Darstellung darf nur ein von

---

*) Versammlung der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft d. Pharm. Ztg. 1890, 35, 630.

**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 675.

Holzgummi und auch von Fettsäuren freier Verbandstoff Verwendung finden. 2. Die Imprägnirungsflüssigkeit darf kein Glycerin enthalten. An Stelle des Glycerins wird der Imprägnirungsflüssigkeit so viel oder die doppelte Menge Lithiumchlorid zugesetzt, als die Flüssigkeit Sublimat enthält. Es ist ferner die Anwendung rein spirituöser Imprägnirungsflüssigkeiten empfehlenswerth. 3. Zur Umhüllung der zur Aufbewahrung bestimmten Sublimatverbandstoffe dürfen nur solche Stoffe verwendet werden, die an sich nicht in erheblichem Maasse reducirend auf Sublimat einwirken. Zur Prüfung der Watte und des Baumwollgewebes auf Holzgummi schlagen die Verfasser folgendes Verfahren vor: 50 g Verbandstoff werden mit 300 g 5 %iger Natronlauge übergossen und 48 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf werden 150 bis 200 g unter leichtem Pressen abgegossen und nach dem Absetzen und Abgiessen mit dem gleichen Volumen Weingeist versetzt. Etwa vorhandenes Holzgummi scheidet sich hierbei zunächst als Trübung und nach längerem Stehen als Niederschlag aus. Eine mehr summarische, aber noch geeignetere Prüfungsmethode ist die, dass man 20 g Verbandstoff mit 300 g einer 0,2 %igen Sublimatlösung mehrere Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht und nunmehr prüft, ob der Sublimatgehalt der Flüssigkeit zurückgegangen ist. Findet hierbei kein Rückgang statt, so ist das Verbandmaterial geeignet zur Darstellung von Sublimatverbandstoffen. Die Prüfung auf Fettsäuren kann in der Weise bewirkt werden, dass 20 bis 50 g Verbandstoff mit Aether erschöpft werden, worauf man den Aether abdunstet und das Gewicht bezw. die Beschaffenheit des etwaigen Rückstandes ermittelt.

F. Meyer*) hat durch Versuche festzustellen versucht, wie rasch die *Zersetzung der Sublimatverbandstoffe* vor sich geht unter Beobachtung verschiedener Aufbewahrungsarten.

Zu den Versuchen wurde Sublimatmull gewählt, welcher mit Zusatz von Glycerin dargestellt war und von welchem 30 g (im December 1886) 0,1468 g Quecksilbersulfid = 0,1714 Quecksilberchlorid = 0,5746 % lieferten. Die einzelnen Proben waren unter Lichtabschluss bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

No. 1 befand sich in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen,
No. 2 in mit Deckel versehenem Weissblechkasten,
No. 3 in Pergamentpapier eingeschlossen,
No. 4 ohne jede Umhüllung,
No. 5 in gewöhnliches Papier eingehüllt.

Zur quantitativen Bestimmung des Sublimats wurden 30 g des Mulls viermal mit warmem Wasser ausgelaugt, das Quecksilberchlorür absetzen lassen, dann filtrirt, das Filter ausgewaschen, das Filtrat stark mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Nach 24 Stunden wurde das gebildete Quecksilbersulfid auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, zunächst mit Schwefelwasserstoffwasser, dann mit de-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1889, 391, 787.

stillirtem Wasser ausgewaschen, schliesslich bei 100° getrocknet und gewogen.

In folgender Tabelle sind die Verluste an Quecksilberchlorid vom Juni 1887 bis September 1889 zusammengestellt:

	Juni 1887	September 1887	December 1887	März 1888	September 1888	März 1889	September 1889
No. 1	10,3	11,3	17,8	20,8	22,2	26,8	30,9
No. 2	12,7	18,6	27,2	33,6	45,6	57,0	67,0
No. 3	22,3	30,7	38,4	46,2	56,5	67,0	72,0
No. 4	25,3	32,8	41,7	51,3	60,0	70,8	79,6
No. 5	30,6	39,7	49,1	58,0	65,1	73,1	84,5

Schliesslich wurde noch eine Analyse von der Partie des im December 1886 untersuchten Sublimatmulls ausgeführt. Das Material hatte bis dahin unangetastet, in Pergament- und gewöhnliches Papier gehüllten Packen, die in von innen mit Papier ausgeklebten und zugeklebten hölzernen Kisten aufbewahrt wurden, gelegen. 30 g davon lieferten 0,072 HgS = 0,08407 $HgCl_2$ = 0,2802 % = 51,2 % Verlust.

Aus den Versuchen geht Folgendes hervor:

1. Der Sublimatgehalt des Sublimatmulls ist mit der Zeit in steter Abnahme begriffen.

2. Der Sublimatmull in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen aufbewahrt zeigt den geringsten Verlust (30,9 %) und daraus geht hervor

3. dass auch die atmosphärische Luft von störendem Einflusse ist.

Für die Praxis würde sich die zuletzt beschriebene Aufbewahrungsart (mit 51,2 % Verlust) noch am besten bewähren.

Sublimat in Verbandstoffen bei Gegenwart von Borsäure von H. Salzmann*). Im Anschluss an frühere Versuche, welche der Verfasser im Verein mit E. Wernicke über den genannten Gegenstand ausgeführt hat, bespricht derselbe neuerdings eine Reihe von Versuchen, welche angestellt wurden, um den Einfluss von Borsäure, Alkalichlorid und beiden zusammen auf den Sublimatgehalt von Verbandstoffen zu ermitteln. Zur Analyse gelangte 11 und 15 Monate alter Sublimatcambric, der aus einem neutral reagirenden und reinen Cambric unter Benutzung verschiedener Imprägnirungsflüssigkeiten hergestellt war. Und zwar wurde verwandt für Reihe I die gebräuchliche Imprägnirungsflüssigkeit mit verringertem Glyceringehalt, für Reihe II, III, IV und V die gleiche Flüssigkeit mit einem weiteren Zusatz von Natriumchlorid, bezw. Borsäure, bezw. Kaliumchlorid, bezw. Kaliumchlorid und Borsäure. Sämmtliche Zusätze erfolgten zu

*) Pharm. Centralh. 1890, 11, 231.

0,2 % der Imprägnirungsflüssigkeit, also in annähernd halb so grossen Mengen, als Sublimat vorhanden war.

	I. —	II. NaCl	III. H_3BO_3	IV. KaCl	V. KaCl + H_3BO_3
Nach 11 Monaten a)	0,324	0.344	0,306	0,371	0,350
„ 11 „ b)	0,290	0,306	0,231	0.290	0,256
„ 15 „ c)	0.290	0,344	0,283	0,369	0,354
„ 15 „ d)	0,263	0,298	0.256	0,318	0,305

Berechneter Anfangsgehalt = 0,400.

Es geht hieraus hervor, dass die Abnahme des Sublimatgehaltes in den aus reinem Rohmaterial hergestellten Sublimatverbandstoffen zwar eine stetige, aber nicht so bedeutend ist, als vielfach angenommen wurde; dass ein Borsäurezusatz für die Erhaltung des Sublimats wenn nicht schädlich, so doch mindestens gleichgültig ist, und dass endlich Kaliumchlorid und Natriumchlorid schon in kleinen Mengen den Rückgang des Sublimatgehaltes erheblich zu hindern im Stande sind. Bedeutend niedrigeren Sublimatgehalt gegenüber ihrem Anfangsgehalt zeigten dagegen Verbandstoffe, bei deren Herstellung kein reines Rohmaterial verwandt wurde. Sublimatwatte, die aus sauer reagirender Watte bereitet wurde, zeigte nach 15 Monaten nur noch $^2/_3$ bis die Hälfte des anfänglichen Gehaltes; während nach der gleichen Zeit in einem Sublimatmull, der aus alkalisch reagirendem und mit schwefliger Säure verunreinigtem Rohmaterial hergestellt war, ein Rückgang bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Sublimatgehalts festgestellt werden konnte. Die Herstellung haltbarer Sublimatverbandstoffe scheint somit zum grossen Theil von der Herstellung vollkommen gereinigten Rohmaterials abzuhängen. Bei Anwendung eines solchen genügt ein geringer Zusatz von KaCl oder NaCl — etwa die anderthalbfache Menge des Sublimats —, um Verbandstoffe herzustellen, die zwar nicht unbeschränkt lange, jedoch für eine Reihe von Jahren einen genügend hohen Sublimatgehalt bewahren. Schliesslich macht der Verfasser noch darauf aufmerksam, dass er die von Lübbert und Schneider beobachtete erheblich schädigende Einwirkung von wasserdichter Verpackung auf Sublimatverbandstoffe bestätigen kann. So entsprechen die in den horizontalen Reihen unter a) aufgeführten Werthe Verbandstoffen, die mit gewöhnlichem oder Pergamentpapier umhüllt waren, während die unter b) aufgeführten Werthe sich auf Verbandstoffe beziehen, die mit wasserdichter Umhüllung versehen waren.

Gefärbte Sublimatpastillen. Um Verwechslungen von Sublimatpulvern und -tabletten, die von der Académie de Médécine in Paris unter einer Menge von desinficirenden Mitteln zur Vermeidung von Kindbettfieber als das wirksamste und zugleich billigste Desinficiens vorgeschlagen wurden, zu vermeiden,

schlägt F. Goldmann*) eine Färbung der Sublimatpastillen mit Cochenille vor.

Zur Darstellung von Pastillen wurde folgende Vorschrift als brauchbar befunden.

Sublimatpulver	10 g
Chlornatrium	5 „
Cochenilleroth	5—10 g

angerieben mit 4 Tropfen Glycerin geben 10 Pastillen, jede enthält 1 g Sublimat. Der Farbstoff erleidet, selbst nach Monaten, keine Zersetzung.

Francis F. Heuston und Charles R. Tichborne**) empfehlen als einen *nicht giftigen und nicht reizenden Verbandstoff* Zincum sulfurosum. Dasselbe stellt man am besten dar, indem man eine Lösung von 6 Theilen Zinksulfat mit einer solchen von 5¼ Theilen Natrium sulfurosum zusammenmischt. Das neue Salz bildet sich langsam und fällt als weisser Niederschlag nieder. In Wasser ist es sehr unlöslich, löslich aber in einem Ueberschuss schwefliger Säure. Das schwefligsaure Zink existirt als Di- oder Trihydrat, je nach der Temperatur, bei der es getrocknet ist. Zu Zwecken der Gazefabrikation sollte es bei 100° C. getrocknet werden, das Salz entspricht dann der Formel $ZnSO_3 2H_2O$. Im trockenen Zustand ist es eine völlig beständige Verbindung, 6 Monate alte Gaze besitzt noch in ungeschmälertem Maasse ihre frühere antiseptische Kraft. Die Färbung der Gaze mit einem organischen Farbstoff giebt uns ein Mittel an die Hand, zu erfahren, ob die antiseptische Kraft noch vorhanden. Taucht man das Prüfungsobjekt in mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser, so muss es sofort in Folge der sich entwickelnden schwefligen Säure bleichen. Beruht doch gerade die antiseptische Kraft der Verbindung vorzugsweise darauf, dass sie sich im feuchten Zustand oxydirt und in Zinksulfat umwandelt. Man kann das unbeständige Verhalten der schwefligsauren Salze dahin auslegen, dass sie den Eiterkeimen den zu ihrem Leben nothwendigen Sauerstoff entziehen. Zinksalze haben aber, wie man weiss, schon an und für sich die Eigenschaft, die Weiterentwickelung der Bacterien zu hindern und die Neubildung gesunden Gewebes zu begünstigen. Daher erscheint das Zincum sulfurosum als zum Imprägniren der Verbandstoffe doppelt geeignet. Die zu tränkende Gaze wird zunächst in kochendem Wasser ausgewaschen und sterilisirt, dann in eine kochende Lösung von Zinksulfat und Natriumsulfit, die nach äquivalenten Verhältnissen hergestellt, eingetaucht und 12 Stunden lang stehen gelassen. Das gebildete Zinksulfit setzt sich in und auf den Gewebefasern auf das dichteste an und lässt die Gaze salbenartig erscheinen, da sie sich ganz weich anfühlt. Der Verbandstoff wird so lange ausgewaschen, bis sich im ablaufenden Wasser keine Natriumsulfatspuren mehr nachweisen lassen

*) Apoth.-Ztg. 1890, V, 86.
**) The brit. med. Journ. 1890, 1558, 1063.

und dann getrocknet. — Die durch Heuston vorgenommenen therapeutischen Versuche haben den Voraussetzungen völlig entsprochen, er erzielte eine stattliche Zahl schöner Resultate bei der praktischen Anwendung.

Geheimmittel.

Eine *Zusammenstellung der auf Veranlassung des Berliner Polizeipräsidiums in den Jahren 1886, 1887 und 1888 untersuchten Geheimmittel* ist mitgetheilt in Apoth.-Ztg. 1890, V, 337 (siehe auch die Jahresberichte der Pharmacie derselben Jahrgänge.)

Antidiphtherin besteht nach A. Donner[1]) aus rund 4 % *festem Eisenchlorid* und 91 % Kaliumchlorat.

Der *antimiasmatische Liqueur* von C. J. Koene in Holland besteht nach Mittheilungen des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[2]) aus einer viel freie Salzsäure enthaltenden Eisenchloridlösung.

Die *Zusammensetzung einer Anzahl von zur Herstellung künstlichen Branntweins, Cognacs u. s. w. im Handel befindlichen Essenzen* theilte Ed. Polenske[3]) mit und zwar 1. Rheinische Cognacessenz von Dr. Ludwig Erkmann; 2. Cognacessenz fine Champagne mit Bouquet von Kölling und Schmitt-Zerbst; 3. Cognacgrundstoff von Louis Maul-Berlin; 4. Branntweinschrfe von Stephan-Schwerin; 5. Branntweinbasis von Eduard Büttner-Leipzig; 6. Korn pranntweinessenz von Louis Maul-Berlin; 7. Nordhäuser Korngrundstoff von demselben; 8 Nordhäuser Kornwürze von Delvendahl und Küntzel-Berlin; 9. Rothweinfarbe n/m. von denselben; 10. Cognacessenz von denselben; 11. Cognacfacon von denselben; 12. Rumfacon von denselben; Aracfacon von denselben; 13. Bittermandelöl (blausäurefrei) von denselben; 14. Pfefferminzöl (englisch) von denselben.

Chloride von Platt, ein viel gebrauchtes amerikanisches Desinfectionsmittel, enthält nach A. Tscheppe[4]) in 1000 Th.: Aluminiumsulfat 170 Th., Zinkchlorid 42 Th., Sodiumchlorid 56 Th., Calciumchlorid 85 Th., Wasser q. s.

Eau de Quinine Pinaud besteht nach A. Tscheppe[5]) aus balsamisch riechendem, schön roth gefärbtem 65 %igen Alkohol, welcher in verdünntem Zustande auch ganz angenehm, mehr süsslich als bitter schmeckt. Von Chinin oder einer anderen Chinabase, selbst irgend eines sonstigen für Chinarinden charakteristischen Bestandtheiles, ist keine Spur vorhanden.

Eau de Zénobie besteht nach M. und Ad. Jolles[6]) im Wesentlichen aus einer Lösung von unterschwefligsaurem, schwefelsaurem und essigsaurem Natrium, mit freier Essigsäure und einem Bodensatz von Schwefelblei. Das Haarfärbemittel soll durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Lösen des Niederschlages in unterschwefligsaurem Natrium hergestellt sein. In Folge freiwilliger Zersetzung ist das Blei als Schwefelblei ausgefallen.

Electrohomöopathische Sternmittel von A. Sauter in Genf bestehen nach Mittheilungen des Karlsr. Ortsgesundheitsrathes[7]) aus 8 kleinen Gläschen,

1) Pharm. Ztg. 1890, 35, 363.
2) Pharm. Ztg. 1890. 35, 678.
3) Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt Bd. VI, durch Pharm. Ztg. 1890, 35 411 und 530; Apoth.-Ztg. 1890, V, 353.
4) Pharm. Rundsch. 1890, 8, 108.
5) Pharm. Rundsch. 1890, 8, 190.
6) Zeitschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1890, 2, 25.
7) Pharm. Ztg. 1890, 35, 276.

gefüllt mit Streukügelchen und 3 Fläschchen „weisse, rothe und blaue Electricität". Die Fläschchen enthalten eine alkoholische, sehr stark verdünnte Pflanzentinctur, die Streukügelchen bestehen hauptsächlich aus Zucker.

Englischer Wunderbalsam besteht nach Mittheilungen des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[1]) aus zusammengesetzter Benzoëtinctur, welche mit Santelholz roth gefärbt ist.

Epilatoire von Dr. Robert Fischer besteht nach A. Gawalowski[2]) aus einer etwa 1,3 %igen sauer reagirenden Wasserstoffsuperoxydlösung, welcher etwas Glykosesubstanz (Honig oder Stärkesirup) zugesetzt ist. Preis für 100 cc 5 Gulden, Werth etwa 10 Kreuzer.

Gummicrême oder Schaumentwickler, welcher Frucht- oder Brauselimonaden hinzugefügt, diesen nach dem Oeffnen der Flaschen einen schönen Schaum geben soll, welcher sich einige Zeit auf der Limonade hält, ist nach O. Schweissinger[3]) eine bräunliche, nach Rosenöl riechende, alkoholische Tinctur von schwach saurer Reaction, anfangs süsslichem, später ekelhaftem, im Schlunde kratzendem Geschmacke. Aus dem Abdampfungsrückstand, der 2,85 % betrug, wurde durch Ausziehen mit Alkohol ein Körper erhalten, der sich als Saponin erwies. Der „Gummi-Crême" war hiernach eine Tinctur aus Seifenwurzel oder Quillayarinde.

Gehöröl-Extract von Dr. Schipek gegen Ohrensausen, von F. Giaconelli in Wien vertrieben, ist eine Mischung verschiedener Oele, welche, wie der Karlsruher Ortsgesundheitsrath[4]) mittheilt, in Apotheken für 60 Pfg. erhältlich sein würden, während 3,50 M. gezahlt werden müssen.

Heilmittel von Dr. Hartmann in Wien gegen Nerven-, Rückenmarks-, Haut-, Nieren- und Blasenleiden, bestehen nach Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[5]) in einer Flüssigkeit zum Einreiben, in Pulvern zum Einnehmen, Tropfen und Pulvern zu Sitzbädern. Die Flüssigkeit zum Einreiben erwies sich als parfümirter Seifenspiritus, die Tropfen als ein Gemisch von gleichen Theilen äpfelsaurer Eisentinctur und aromatischer Tinctur, während die Pulver zum Einnehmen aus reinem Bromkalium, das Pulver für Sitzbäder aus doppelt-kohlensaurem Natron, das mit einem stark eisenhaltigen Farbstoff gefärbt ist, bestanden.

Listerine, ein amerikanisches Geheimmittel, besteht nach A. Tscheppe[6]) aus: Oleum Eucalypti 10 Gran, Oleum Gaultheriae 10 Gran, Menthol 10 Gran, Thymol 10 Gran, Alkohol 4½ Fluid-Unze, Acidum boricum ½ Unze, Aqua quantum satis ad 15 Fluid-Unzen.

Mittel gegen Wassersucht von Hans Weber in Stettin besteht aus Pflanzenasche und Sand laut Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[7]).

Nektartrank von K. Jacobi ist nach Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[8]) ein rothgefärbter, mit Glycerin, Zucker und aromatischer Tinctur versetzter vergohrener Fruchtsaft.

Ozalin (geruchloses Desinfectionspulver) von R. Multhaupt & Co. in Hamburg enthält in 100 Th.: 7,01 Feuchtigkeit, 2,33 Sand, 0,3 Eisenoxyd, 1,5 Thonerde, 6,05 Aetzkalk, 2,7 kohlensauren Kalk, 3 phosphorsauren Kalk, 21,8 schwefelsauren Kalk, 6,8 kohlensaure Magnesia, 13,8 Magnesia, 23,5 schwefelsaure Magnesia, 2,5 Chlorkalium, 1,5 Chlornatrium, 4,2 schwefelsaures Natron, 2,5 unterschwefligsaures Natron (Mittheilung des Grossherzoglichen Polizeiamtes Darmstadt[9]).

---

1) Pharm. Ztg. 1890. 35, 221.
2) Rundschau Prag 1890, 57.
3) Pharm. Centralh. 1890, durch Apoth.-Ztg. 1890, V, 166.
4) Pharm. Ztg. 1890, 35, 221.
5) Pharm. Ztg. 1890, 35, 221.
6) Pharm. Rundsch. 1890, 8, 108.
7) Pharm. Ztg. 1890, 35, 741.
8) Pharm. Ztg. 1890, 35, 803.
9) Pharm. Ztg. 1890, 35, 803.

Poudre laxative de Vichy[1]. Dieses Geheimmittel hat mit dem berühmten Badeorte Vichy nichts zu schaffen und ist nur das bekannte Pulvis liquiritiae compositus

Purgativ, in Gestalt von Tabletten in den Handel gebracht, enthält nach Gérandel[2] als wirksamen Bestandtheil Jalapa, ferner Süssholzpulver, Gummipulver und Pfefferminzöl.

Pillen der heiligen Elisabeth[3] bestehen hauptsächlich aus Aloe und Pulvis radicis Gentianae.

Sanjana-Präparate. Von der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden[4] wurden einige Sanjana-Präparate analysirt. 1. Eine der mit Sanjana, Specific No. V bezeichneten Flaschen enthielt 196,7 g einer weingelben, klaren Flüssigkeit, von salzig-bitterem Geschmack, schwach weinigem Geruch, von neutraler Reaction und 1,0357 specifischem Gewicht bei + 15 °C. Die Ausschüttelung mit Chloroform und Amylalkohol, Verdampfung und Prüfung des Rückstandes ergab einen Gehalt an 3,89 % Alkohol, 3,05 % Bromnatrium, 3,25 % Bromammonium (berechnet aus 4,955 % Brom, 0,565 % Ammoniak). 0,06 % Chinin als Chininsalz in der Lösung, 0,05 % Farbstoff u. s. w., 89,70 % Wasser. — 2. Eine der mit Sanjana, Specific No. VII bezeichneten Flaschen enthielt 212.9 g einer rothbraun gefärbten, trüben Flüssigkeit von 1.0120 specifischem Gewichte bei + 15 ° C., bitter-süssem Geschmack, spirituösem Geruch. Dieselbe reducirte alkalische Kupferlösung, gab an Chloroform 0.044 % eines rothgelben Harzes ab, welches die Eigenschaften des Frangulins: Rothfärbung mit Alkalien und mit Schwefelsäure, theilte. In der Flüssigkeit wurden gefunden: 10,31 % Alkohol, 4,68 % Zucker (incl. 3,15 % Rohrzucker), 3,21 % Extract (frangulinhaltig), 0,09 % Mineralbestandtheile (Asche), 81,71 % Wasser. Vergleichende Versuche ergaben ferner, dass obige 3,21 % Extract nahezu 10,26 % lufttrockener Faulbaumrinde entsprachen, und dass die untersuchte Flüssigkeit als ein mit Alkohol und Zucker vermischter wässeriger Auszug der ersteren zu beurtheilen sein dürfte. — Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, dass der für die Mittel geforderte Preis (12 M. excl. Porto) ein schwindelhaft hoher ist.

Sapo Hierosolymitanus, Jerusalemer Seife, für 8 Mark per Kilogramm notirt, ist nach M. L. C. van Ledden-Hulsebosch[5] eine aus Olivenöl bereitete Natronseife, vermischt mit 20 % Calcium carbonicum.

Der *Selbstbehandlungsapparat gegen Schwerhörigkeit von Oscar Basche* in Berlin ist nach Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[6] eine Nachahmung einer von dem bekannten Ohrenarzt Tröltsch angegebenen Einrichtung, mittelst welcher Dämpfe durch die Ohrtrompete in das Mittelrohr eingeleitet werden sollen. Doch fehlt dem Apparat ein wesentlicher Theil, nämlich der Tubenkatheter.

Universalmagenpulver von Barella besteht nach Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes[7] aus doppelt kohlensaurem Natron, welches mit Milchzucker, Weinstein, Chlorammonium, Kreide und einer verschwindend kleinen Menge Pepsin gemischt ist.

Weinverbesserungspulver besteht nach E. Vinasse[8] aus 97 % Galläpfel, 2 % Weinsteinsäure und 1 % Iriswurzel.

White Pinus canadensis Kennedy's enthält nach A. Tscheppe[9] in wässeriger Lösung 10 Gewichtsprocente Zinksulfat und 20 Gewichtsprocente Stärkesirup, mit Oleum Pini silvestris aromatisirt.

---

1) Maandblad v. d. Vereeniging tegen de Kwakzalvery 1890, 10, 1.
2) Maandblad tegen de Kwakzalvery 1890, 10, 7.
3) Maandblad tegen de Kwakzalvery 1890, 10, 7.
4) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35. 401 und 556.
5) Pharm. Weekblad 1890, 26, 39.
6) Pharm. Ztg. 1891, 35, 762.
7) Pharm. Ztg. 1890, 35. 308.
8) Durch Pharm. Ztg. 1890. 35. 200.
9) Pharm. Rundsch. 1890, 8. 108.

Ueber Weissmann's Schlagwasser von A. Bujard und A. Klinger[1]. Die Verfasser veröffentlichen Analysen über „Schlagwasser" (erfunden von Roman Weissmann von Vilshofen (Bayern), dargestellt von Lemaire & Cie. zu Paris). Das Mittel ist schon früher untersucht; so erklärt es C. Bischoff (Veröffentlichung des kaiserl. Reichsgesundheitsamts 1886, 559) als eine mit etwas Ratanha- oder Kinotinctur versetzte Arnikatinctur. Das von den Verfassern untersuchte Präparat enthält aber weder Ratanha- noch Kinotinctur, besass jedoch einen unverkennbaren Geruch nach Arnika, dessen Anwesenheit auch dadurch erwiesen wurde, dass das Mittel nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Ammoniak eine grüne Farbe annahm. Zur Untersuchung gelangten zwei versiegelte Originalfläschchen, deren Inhalt sich in Bezug auf Farbe nicht glich, da das eine intensiver gefärbt war als das andere. 8,168 g dieses Mittels lieferten 0,062 g bei 100° getrockneten Rückstandes, entsprechend 0,76 % Trockensubstanz. Einige andere Proben, die zu verschiedenen Zeiten zur Untersuchung gelangten, ergaben 1,03 und 0,67 % Trockensubstanz; officinelle Arnikatinctur lieferte dagegen 2,04 % Trockenrückstand. Der der Tinctur zugesetzte Farbstoff wurde im Zeiss'schen Mikro-Spektroskop als Alkannaroth erkannt. Eine im December 1887 ausgeführte Untersuchung des Schlagwassers ergab, dass als Farbstoff Kochenille benutzt war. Die weitere Untersuchung des Geheimmittels führte zu dem Resultat, dass weder ein alkaloïdischer Körper noch ein weiterer Bitterstoff in der Tinctur enthalten ist. Die Verfasser erklären daher das Schlagwasser zur Zeit und im Wesentlichen als eine mit Alkanna roth gefärbte dünne Arnikatinktur.

Miscellen.

Zur *Herstellung von Arzneibiscuits* schlägt A. Royer[2]) vor, rauhe, nicht glacirte Biscuits oder Zwieback mit einer Lösung des Arzneimittels in Alkohol, Aether oder Chloroform zu bestreichen oder zu bestäuben, dann sie mit Zucker zu bestreuen und trocknen zu lassen. UnlöslicheStoffe, z. B. Kalomel, werden mit der Hälfte oder mit ein Drittel Kolophonium verrieben, dann ebenfalls auf die Biscuits aufgestreut und mit Alkohol befeuchtet. Auch empfiehlt sich, einen Schnee aus Eiweiss und Zucker zu bereiten, diesem die Arzneistoffe beizumischen, auf die Biscuits aufzustreichen und dann am Ofen zu erhitzen. Hat man es mit einem farbigen Pulver zu thun, so streut man dieses zuerst auf die Biscuits auf und legt dann eine Schicht des bereiteten Schnees darüber.

Kältetampons[3]). Der Mitteltheil des Tampons wird aus nicht entfetteter Watte, der Rand aus Hochseide gebildet, der Tampon in Methylchlorür getaucht und mittelst einer Hartkautschukpincette gegen die Haut gedrückt. Der Tampon behält 15 bis 45 Minuten lang eine Temperatur von — 23 bis — 45° C. und braucht $2^1/_2$ Stunde bis er sich auf 0° erwärmt. Die weisse Färbung der Haut ist das Zeichen der beginnenden Anästhesie. Dieses von Bailly eingeführte Verfahren wird *Stypage* genannt.

Bor-Eis[4]) wird nach einem Patent von Roosen dadurch hergestellt, dass man Lösungen von Borsäure oder borsauren Salzen gefrieren lässt. Die zu conservirenden Nahrungsmittel werden mit diesem Boreis bedeckt, wodurch bewirkt wird, dass dieselben nach dem Schmelzen des Eises sofort mit einem Antisepticum in Berührung kommen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 672.
[2]) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 102.
[3]) Durch Centralh. 1889, p. 35.
[4]) Durch Centralh. 1889, p. 160.

E. Polenske[1]) giebt folgende Analysen verschiedener *Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren an*. *Sozolith*, concentrirtes Fleisch-Präservesalz von Schultz in Berlin besteht aus 37,27 % Na_2SO_4, 21 % Na_2O (theilweise als Sulfit, theilweise als Disulfit), 39,69 % SO_2 und 2,05 % Wasser.

Berlinit, concentrirt, von *Delvendahl & Küntzel in Berlin:* 7,46 % NaCl, 9,8 % $B(OH)_3$, 45,75 % Borax mit 36,8 % Krystallwasser.

Berlinit, Pöckel, von denselben: 45,92 % NaCl, 32,2 % KNO_3, 19,16 % Borsäure, 2,28 % Wasser.

Chinaerhaltungspulver, Minerva, Louis Schultz, Berlin: 25 % NaCl, 17,7 % Borsäure, 38,84 % Na_2SO_4, 9,2 % Na_2SO_3, 9,4 % Wasser.

Conservesalz von M. Brockmann, Eutritsch bei Leipzig: 34,32 % NaCl, 14,04 % KNO_3, 15,0 % K_2SO_4, 24,86 % Borax, 12 % Borsäure.

Australian Salt von Ohrtmann. Inhaber: Glaser & Ehrlich, Berlin: 5,5 % NaCl, 54 % Borax, 40,8 Krystallwasser. Das Salz war mit 0,5 % eines dickflüssigen, flüchtigen Kohlenwasserstoffes durchtränkt.

Dr. C. Rüger's Barmenit von A. Wasmuth & Co., Barmen: 49,95 % NaCl, 27 % B_2O_3 mit 22,5 % Krystallwasser.

Magdeburger Conservesalz von Th. Heydrich & Co., Wittenberg: 15,5 % KNO_3, 73,4 % NaCl, 9,45 % Borsäure und 1,23 % Wasser.

Dreifaches Conservesalz und Erhaltungspulver von denselben: 55,5 % B_2O_3, 44,1 % Krystallwasser. — Die drei folgenden Conservirungsflüssigkeiten bestehen der Hauptsache nach aus einer wässerigen Lösung von $CaSO_4$ und SO_2. Die anderen Bestandtheile sind Verunreinigungen des Kalks.

In einem Liter sind enthalten:

	Spec. Gew.	CaO	SO_2	SO_3	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SiO_2	Mg, K, Na
Real Australian Meat-Preserve, Franz Hellwig, Berlin	1,0344	9,59	36,32	39	0,69	0,49	1,39
Ohrtmann's Real Australian Meat-Preserve	1,0467	11,1	61.76	Spuren			
Real Australian Meat-Preserve, Delvendahl u. Küntzel, Berlin	1,0799	20,7	100,0	Spuren			

Stuttgarter Conserveessenz. B. Fischer[2]) berichtet, dass die Zusammensetzung dieser Essenz abgeändert ist, dieselbe kein Arsen mehr enthält, auch keine Salicyl- und Borsäure. Die Analyse ergab aus 1 Liter: Rückstand 36,56 g, Calciumoxyd 16,24 g, schweflige Säure 68,00 g. Von letzterer an Calcium gebunden 18,56 g. Hiernach ist das Präparat eine Lösung von Calciumbisulfit mit überschüssiger freier schwefliger Säure.

Wickersheimer'sche Präparirflüssigkeit. Gegenüber den früher veröffentlichten Vorschriften zur Darstellung der Wickersheimer'schen Flüssigkeit wird jetzt eine solche im Polytechnischen Centralblatte No. 23 gegeben, welche dem Wortlaute des Patentes No. 7265 vom Jahre 1879 entspricht. 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Potasche und 10 g arsenige Säure werden in 3000 g kochenden Wassers aufgelöst. Diese Lösung lässt man abkühlen und filtriren. Alsdann werden zu 10 Liter der neutralen, farb- und geruchlosen Flüssigkeit 4 Liter Glycerin und 1 Liter Methylalkohol zugesetzt. Sollen Präparate später trocken aufbewahrt werden, so werden dieselben, je nach ihrer Grösse, 6 bis 12 Tage in die Flüssigkeit gelegt, alsdann herausgenommen und an der Luft getrocknet. Nach Jahren kann man an denselben noch wissenschaftliche und kriminalgerichtliche Untersuchungen vornehmen; sowohl die Fäulniss wie der mit dieser verbundene Geruch werden völlig vermieden.

---

[1]) Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 6, 119—123.
[2]) Pharm. Ztg. 1890, 35, 305.

Das Marienbader Brunnensalz von E. Ludwig[1]. Nach Besprechung der Darstellungsmethode sowohl des krystallisirten als auch des pulverförmigen Marienbader Brunnensalzes theilt der Verfasser die Analysen beider Salze mit. Das krystallisirte Salz hat folgende mittlere Zusammensetzung: Na_2SO_4 = 37,31 % = (84,6 % krystallisirtes Salz), Na_2CO_3 = 5,46 % = (14,73 % krystallisirtes Salz), NaCl = 0,67 %, Ka_2SO_4 = Spuren, Li_2CO_3 = Spuren, Krystallwasser = 56,66 %. Das pulverförmige Salz gab nachstehende mittleren Werthe: Ka_2SO_4 = 0,66 %, Na_2SO_4 = 54,38 %, NaCl = 20,40 %, $NaHCO_3$ = 23,81 %, Li_2CO_3 = 0,08 %, $Na_2Bo_4O_7$ = Spuren, $NaNO_3$ = Spuren, NaBr = Spuren, SiO_2 und Fe_2O_3 = Spuren, Wasser = 0,67 %.

Naphtalinkästchen[2]. Naphtalin 40 Theile und Kampher 10 Theile werden geschmolzen und die geschmolzene Masse in Kästchen aus Pappe gegossen.

Mottenpapier[3]. Naphtalin 150 g, Carbolsäure 75 g und Ceresin 75 g werden zusammengeschmolzen und mit der geschmolzenen Masse wird farbiges Emballagepapier in der Weise, wie man bei der Wachspapierbereitung verfährt, bestrichen.

Zur Darstellung eines *Mäusegiftes*[4], welches vortheilhafter als der bisherige Strychninweizen oder -hafer sein soll, wird in Südd. Apoth.-Ztg. empfohlen, frisches Gerstenmalz aus der Brauerei zu verwenden. Ein grosser Glastrichter, dessen unteres Ende mit einem Kork verstopft ist, wird mit Gerstenmalz gefüllt, dieses mit einer Lösung von Brucin oder Strychnin in verdünntem Alkohol übergossen, der Alkohol bei Trockenschrankwärme verdunstet und das Giftmalz (Frumentum brucinatum oder stnychninatum) nachgetrocknet.

Phosphorlatwerge[5]. Folgende Vorschrift wird in der Amer. Apoth.-Ztg. als die beste empfohlen: 5 Phosphor werden in 20 warmen Wasser geschmolzen, dann 30 Ricinusöl (oder Butter, oder Oleïnsäure), hierauf 30—40 gepulverte Marantastärke und schliesslich so viel siedendes Wasser zugesetzt, bis die Stärke vollkommen gequollen ist und man einen homogenen Brei erhält. Die so dargestellte Latwerge ist, wenn sie auch etwas theuerer zu stehen kommt, dafür lange Zeit haltbar.

W. Stakemann[6] hält eine Phosphormischung in fein vertheiltem Zustande vorräthig nach folgender Vorschrift: 50 g Phosphor schmilzt man unter 150 g Wasser, setzt dann 50 g Bolus alba zu und schüttelt bis zum Erkalten. Zur Bereitung der Latwerge nimmt man 5 g der durchschüttelten Phosphormischung auf 30 g Mehlbrei.

Hornung[7] empfiehlt als Mittel gegen Ratten gestossene Mandeln, welche mit einer genügenden Menge Arsenik vergiftet und dann etwas feucht gemacht werden.

Phosphorpillen; Vorschrift von J. Rolffs[8]. Die lege artis angefertigte Masse wird möglichst steif geknetet und in Klumpen von ca. 1 Pfd. gebracht, welche mittelst einer Rolle in Streifen getheilt werden von etwa 40 cm Länge, 15 cm Breite und 1/2 cm Stärke. Solcher Stücke lege man 4—5 aufeinander, zwischen jedem eine dünne Schicht Mehl. In ähnlicher Weise, als ob man starke Pappe zerschneiden will, bringe man diese ausgerollten Streifen in möglichst schmale, sagen wir sogenannte Stäbchen, von welchen 10 bis 15 auf einen Haufen gelegt und mit etwas Mehl dazwischen mittelst Hin- und Herrollen und in bekannter Weise in kleine Würfelchen zerschnitten werden. Schliesslich legt man portionsweise ca. 10 Pfd. auf einen Tisch, streut etwa 2—3 Händevoll Mehl auf diesen und umhüllt die Pillen durch Hin- und Herrollen beider Hände mit dem Mehle. Die Pillen erhalten hierdurch ein etwas besseres Ansehen und kleben nicht so leicht zusammen.

---

1) Pharm. Post 1890, 23. 637.
2) Hygea 1890, 5, 67.
3) Hygea 1890, 5. 67.
4) Durch Centralh. 1889, p. 14.
5) Durch Rundsch. Prag 1889, p. 326.
6) Pharm. Ztg. 1889, p. 716.
7) Pharm. Ztg. 1889, p. 716.
8) Pharm. Ztg. 1890. 35. 725.

Papier für Wägungszwecke von H. Schweitzer[1]). Das Wägepapier wird geschnitten aus einem Bogen Zylonit, dem bekannten Producte aus nitrirter Cellulose, Kampher und Alkohol, welches von der American Zylonite Comp. in den Handel gebracht wird. Dies Wägepapier ist vollständig wasserdicht, kann immer wieder mit Wasser gereinigt und von neuem benutzt werden; es hat die Stärke dünnen Kartonpapieres. Es ist so gut wie unzerreissbar und vollständig säure- und alkalibeständig.

Riechsalz nach Bartlett[2]): Ammon. chlor. 44,00 g, Kal. carbon. 52,00 g Camphor 3,7 g, Ammon. carbon. 11,1 g, Ol. Caryophyll., Ol. Bergamott. ana gtt. 10.

Zweckmässige Form der Leberthran-Verabreichung von Lefaki[3]). Leberthran und Kalkwasser sollen zu gleichen Theilen gemischt und der fast geruchlosen Emulsion ein wohlschmeckender Sirup zugesetzt werden.

Glycerinpepsin von Frank Woodbury[4]). Verfasser empfiehlt solchen Patienten, denen eine Milchdiät verordnet ist, die aber nicht im Stande sind, das Caseïn der Kuhmilch zu verdauen, die Anwendung einer Lösung von Glycerin in Kalbpepsin als Zusatz zu der Milch. Er hält das Kalbpepsin für ein geeigneteres Präparat als das Schweinepepsin und schreibt folgende Zubereitung vor: Die Magen junger, gesunder Kälber werden mit fliessendem Wasser sorgfältig gereinigt, die Schleimhaut losgetrennt, zerrieben und mit Glycerin sowie mit schwach angesäuertem Wasser behandelt, bis alles Pepsin ausgezogen ist. Darauf wird die Lösung sorgfältig filtrirt und ihr ein kleines Quantum doppelphosphorsaurer Kalk zugesetzt, um dem Filtrat eine schwach saure Reaction zu sichern. Die Dosis von 4,0 dieser Lösung wirkt schnell auf $^1/_2$ Liter Milch. Für Kinder lässt Verfasser 10 bis 20 Tropfen der Pepsinlösung 15 oder 20 Minuten nach der Mahlzeit reichen, während für Erwachsene 2 bis 4 g davon der Milch direct zugesetzt werden. Backwerk, welches mit derartig behandelter gekochter oder ungekochter Milch bereitet wird, soll ein sehr schmackhaftes und leicht verdauliches Nahrungsmittel für Kranke abgeben.

Um Gewebe wasserdicht zu machen, behandelt sie C. Hime[5]) (D. R.-P. No. 50936) mit einer Lösung von Zellstoff in Zinkammonium, welche man dadurch als farblose zähe Lösung erhält, dass man aus einer Lösung von Baumwolle oder einem anderen Pflanzenfaserstoff in Kupferoxydammoniak das Kupfer durch Zink ausfällt.

Um Eigelb zu conserviren, schlägt D. Rosenkranz[6]) vor, dasselbe an Glasplatten dünn ausgestrichen zu trocknen und in mit paraffinirtem Papier ausgelegten Pappkästchen aufzubewahren. Nach mehreren Monaten zeigte das so bereitete und aufbewahrte Eigelb durchaus keine Neigung zum Ranzigwerden. Will man dieses Eigelb nun zur Herstellung einer Emulsion benutzen, so zerreibt man in einem Mörser mit etwas Zucker und Wasser zu einem dünnen Brei und setzt dann das zu emulgirende Oel sammt dem Wasser in der üblichen Weise zu.

Zur Bereitung von Räucheressenz wird die folgende Vorschrift empfohlen[7]): Benzoë 80, Anime 30, Opobalsam 30, Perubalsam 30, Moschus 1, Neroliöl 1, Rosenöl 2, Lavendelöl 12, Bergamottöl 12, Citronenöl 12, Nelkenöl 12, Franzbranntwein 300.

Räucherpulver für Asthmatiker von folgender Zusammensetzung empfiehlt Cléry[8]) in der L'Union méd.: Fol. Stramonii pulver. 30, Fol. Belladonn. plv. 30, Kali nitric. 5, Opium plv. 2. Das Gemisch wird auf einem roth glühenden Eisenblech verbrannt und die Dämpfe eingeathmet.

---

1) Chem. Ztg. 1890, 14, 698.
2) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 678.
3) Therap. Monatsh. 1890, 4, 104.
4) Brit. Med. Journ. 1890, 25.
5) Pharm. Ztg. 1890, 35. 340.
6) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 420.
7) Prag. Rundsch. 1889, p. 857.
8) Prag. Rundsch. 1889, p. 238.

Terpenthinöl-Bäder. Zur schnellen Bereitung von Terpenthinbädern bei Rheumatismus u. s. w. empfiehlt Pinkney[1]) eine möglichst concentrirte Lösung von grüner Seife mit 90 bis 120 g Terpenthinöl tüchtig durchzuschütteln und diese Emulsion in der Badewanne beim Einlassen des warmen Wassers mit diesem gut zu mischen.

Petroleumseife; Vorschrift nach Emery[2]): 50 Th. Petroleum, 40 Th. weisses Wachs und 50 Th. 90 %ig. Alkohol werden in einem Kolben auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erhitzt, 100 Th. Oelseife (Sapo venetus) zugesetzt und nochmals bis zur Auflösung erwärmt. Während des Abkühlens wird öfter geschüttelt und die schliesslich dickflüssige Masse in Formen gegossen. Diese Petroleumseife ist fest, bildet mit warmem Wasser eine gute Emulsion und lässt sich mit Wasser von den Körpertheilen gut abwaschen.

Russische Choleratropfen werden nach der von Dehio[3]) in Ph. Ztschr. Russl. veröffentlichten Originalvorschrift des Prof. Inosemzeff wie folgt bereitet: Tinct. Rhei spir. (1 : 12), Libr. 3, Tinct. opii simpl., Tinct. Valerian. äther., Tinct. Menth. pip., Liq. anod. Hoffm. ää Unz. 2, Ol. Menth. pip. gtts. 24, Extr. nuc. vomic. spir. Grana 4,5.

Citronenessenz[4]). 25 Stück frischer, mittelgrosser Citronen werden dünn geschält und die fein geschnittenen Schaalen (ca. 420 g) mit 1500 g 90 %ig. Spiritus und 5000 g Wasser 24 Stunden macerirt. Hierauf fügt man hinzu: 10 Tropfen Citronenöl und 10 Tropfen Apfelsinenöl und destillirt langsam 4000 g ab. Man erhält eine trübe Flüssigkeit, die man ca. 8 Tage unter öfterem Schütteln bei Seite stellt und filtrirt. Das Filtrat wird jetzt meistens klar sein und sich auch mit gleichen Theilen Wasser und Sirup. simpl. klar mischen; sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so setzt man nach und nach noch so viel Spiritus hinzu, bis man eine klare Flüssigkeit erhalten hat, von der sich auch eine kleine Probe mit gleichen Theilen Wasser und Sirup. simpl. klar mischt. Dann löst man noch in der Flüssigkeit 0,1 g Vanillin und färbt mit ca. 60 Tropfen Tr. Curcum. und 60 Tr. Tinct. Sacch. tost. — Schneller noch kommt man nach folgendem Verfahren zum Ziele: 25 Stück frischer, mittelgrosser Citronen und 1 Apfelsine werden dünn geschält und die feingeschnittenen Schaalen mit 1500 g 96 %ig. Spiritus ca. 6 Stunden macerirt; man filtrirt ohne zu pressen ab, verdünnt das Filtrat mit 1500 g Wasser und stellt ca. 8 Tage unter öfterem Umschütteln bei Seite. Nach der Filtration erhält man nun meistens eine klare Flüssigkeit, in der man noch 0,1 g Vanillin löst. Sollte jedoch das Filtrat nicht klar ausfallen, so fügt man noch so viel Spiritus in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und eine kleine Probe sich mit gleichen Theilen Wasser und Sirup. simpl. klar mischt. Diese Vorschrift ist allerdings weniger umständlich als die vorhergehende; jedoch schmeckt die destillirte Essenz bedeutend feiner, als die nach letzterem Verfahren hergestellte.

Künstlicher Citronensaft (Limonadensaft)[5]). 8 g Citronensäure und 4 g Weinsteinsäure löst man in 12 g Spiritus und 25 g Wasser, fügt hinzu 40 g Citronenessenz (nach einer der obigen Vorschriften hergestellt) und 1000 g weissen Sirup.

Apfelsinenessenz[5]). 25 Stück grosser Apfelsinen werden dünn geschält und die fein geschnittenen Schaalen in derselben Weise behandelt, wie dies bereits unter Citronenessenz angegeben wurde.

Apfelsinensaft[5]). 5 g Weinsteinsäure löst man in 10 g Spiritus und 10 g Wasser, fügt hinzu 40 g Apfelsinenessenz (nach obiger Vorschrift hergestellt) und 1000 g weissen Sirup. Auch dieser Saft giebt mit Selters- oder Brunnenwasser eine klare Mischung.

Vanillenessenz[5]). 1 g Vanillin löst man in 1000 g Spirit. dilut. und färbt mit ca. 20 Tropfen Tr. curcum. und 20 Tropfen Tr. sacch. tost.

---

1) Centralh. 1889, p. 695.
2) Répert. de pharm. 1889, p. 206.
3) Durch Pharm. Ztg. 1889, p. 215.
4) Pharm. Ztg. 1890, 35, 463.
5) Pharm. Ztg. 1890, 35, 463.

Vanillensaft[1]. 5 g Weinsteinsäure löst man in 10 g Spiritus und 10 g Wasser, fügt hinzu 30 g Vanilleessenz (nach obiger Vorschrift hergestellt) und 1000 g weissen Sirup.

Kerzen zum Desinficiren von Kloakräumen werden nach der Med.-chir. Rdsch. wie folgt dargestellt[2]: 50 Wachs werden geschmolzen und in die Schmelze 20 Schwefel, 10 Salpeter, 10 Kohle und 10 Kleber eingerührt, das Gemisch in Kerzenformen ausgegossen und dann zum Brennen verwendet.

Schwefelkerzen (Sulfur candle) stellten nach „Fortschritt“ Seabury und Johnson[3]) in New-York auf der Pariser Weltausstellung aus. 500,0 g Schwefel sind in eine Metallhülse gegossen und mit Docht versehen. Die Schwefelkerzen sollen für Desinfectionszwecke angezündet werden. – *Stearinkerzen* mit Zusatz von einigen Procenten Schwefel wurden bereits vor etwa 15 Jahren zur Desinfection von Krankenzimmern empfohlen. Dem gleichen Zwecke dient auch, wie bekannt, die *Schwefelkohlenstofflampe*. — Ein ebenfalls bequemes Desinficiens soll nach D. Medic. Zeitung aus Paraffini 9,5, Jodi 1,0, Acidi salicylici 2,0, welches Gemisch in Pastillen geformt wird, zusammengesetzt sein. Werden diese Pastillen verbrannt, so werden Jod und Carbolsäure entwickelt.

Zur Desinfection der Hände des Arztes. Wenn es sich darum handelt, die Hände des Arztes, nachdem sie mit Soda, Alkohol und dann mit Sublimat gewaschen worden sind, längere Zeit infectionsfrei zu erhalten, wird nach Th. Schneider[4]) 1 Theil reine Carbolsäure mit 1 Theil Kampher gemischt, mit 5 Theilen Bolus zusammengerieben und mit dieser Pasta die Nagelfalze vollgestrichen. Dieses Deckungsmittel greift die Haut nicht an und lässt sich leicht abwaschen.

Zur Desinfection infectiöser Darmentleerungen Cholerakranker, Typhöser und Dysenterischer von Uffelmann[5]). Um flüssige oder dünnbreiige Fäcalien sicher zu desinficiren, möchte Verfasser vorschlagen, sie mit dem gleichen Volumen einer Schwefelsäure oder Salzsäure zu vermischen, welche mit Wasser im Verhältniss von 1 Th. zu 2 Th. Wasser verdünnt wurde, und dann bei Anwendung der Schwefelsäure 2 Stunden, bei Anwendung der Salzsäure 12 Stunden stehen zu lassen. — Will man 5 %ige Carbolsäure anwenden, so mische man diese und die Fäcalmasse zu gleichen Theilen und lasse 24 Std. stehen. — Will man Sublimatlösung anwenden, so wähle man lediglich die saure, nehme 2 g Sublimat und 0,5 g Acidum hydrochloricum auf 1000 cc Wasser, setze von ihr das gleiche Volumen zu und lasse allermindestens ½ Stunde, am liebsten 24 Stunden stehen. — Aus practischen Gründen empfiehlt sich oftmals der Aetzkalk. Doch bedarf es eines frischen Präparates und eines relativ erheblichen Zusatzes, meistens 2,5 g auf 100 cc und einer Einwirkung von 24 Stunden oder 2,5 Th. Kalkmilch auf 1 Th. Fäcalmasse (24 Stunden). — Darüber, welche Mengen der betreffenden Desinficientien bei consistenten Fäces zu nehmen sind, und wie lange sie bei ihnen einwirken müssen, bedarf es weiterer Ermittelungen. — *Siedendes Wasser*, das auch zur Desinfection vorgeschlagen worden ist, wirkt, selbst wenn zu 1 Th. Fäces 8 Th. zugesetzt werden, nicht sicher desinficirend. — Zum Schluss bemerkt Uffelmann: Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure vernichtete den fäcalen Geruch nach einer bis zwei Stunden, Zusatz von 5 %ig. Carbolsäure verdeckte ihn ebenfalls sehr bald, Zusatz von verdünnter Kalilauge erzeugte ein Gemisch von laugigem und fäcalem Geruch, nach 12 Stunden nur noch laugigem Geruch, Zusatz von saurer Sublimatlösung aber liess ihn noch nach 24 Stunden in Etwas hervortreten.

Frostmittel[6]). Frostbeulen an den *Händen* verschwinden in 2 bis 3 Tagen, wenn man sie so oft wie möglich im Tage mit absolutem Alkohol wäscht

1) Pharm. Ztg. 1890. 35. 403.
2) Durch Prag. Rundsch. 1889, p. 918.
3) Durch Centralh. 1889. p. 683.
4) Centralh. 1889. p. 377.
5) Berl. Klin. Woch. 1889. No. 25.
6) Durch Centralh. 1889. p. 35.

oder befeuchtet. — Frostbeulen an den *Füssen* bereibe man Morgens und Abends mit einigen Tropfen Ammon. sulfo-ichthyolic. oder bepinsele sie mit einer Mischung aus 1 Theil Jodtinctur und 7 Theilen Collodium elasticum. Wesentlich ist es, dass man die Strümpfe während der Nacht anbehält, dieselben dafür natürlich häufiger wechselt.

Weitere *Frostmittel*[1]) sind: Aluminis, Boracis ana 5, Aq. Rosar. 300 oder Tinct.-Benzoës 15. — Allgemein empfohlen wird der Gebrauch des Kamphers, des Jodes, des Bals. Peruvian. oder Petroleums und selbst der Tinct. Cantharidum als Beimischung zu Salben. Fette Einreibungen haben sich stets als nützlich bewährt. Allgemein gebräuchlich ist die Behandlung mit Collodium allein oder mit Jodzusatz. — Für Salbenanwendung empfiehlt sich die Hufeland'sche Salbe: Boracis 5, Unguent 25. — Sehr zweckmässig und angenehm zum Verreiben ist folgende Kamphersalbe: Olei camphorat. 2, Lanolini 20. M. f. ung. Aeusserlich. Man kann den Kamphergehalt durch Zusatz von Kampherpulver verstärken oder nach Hueters Vorschlag bei Verbrennungen die Pernionen mit Zusatz von Carbolsäure behandeln. Die obige Salbe ist auch bei kalten, feuchten Füssen, welche besonders zu Pernionen führen, als Prophylacticum und in Verbindung mit der Collodiumbehandlung bei dünner Verreibung zu verwerthen.

Cosmetica. Bayrum. 10 g Bay-Oel, 5 g Pimentöl und 10 Tropfen Nelkenöl mit 2 kg Spiritus (95 %ig.) und 2 kg Wasser, lässt mehrere Tage stehen und filtrirt dann. Oder man mischt 30 g Bay-Oel mit 2 kg Spiritus, lässt mehrere Wochen stehen und giebt dann 4 kg guten Jamaica-Rum hinzu; dieser Bay-Rum soll dem importirten völlig gleichkommen[2]).

Brillantine[3]). I. Ol. Ricin. 6, Saponis medicat. 2, Benzoës plv. 2, solve in Spir. rfctss. 200, Adde Ol. Rosar. gtt. I filtra! — II. Glycerin 10, Spir. rfctss. Aq. dest. āā 100, Ol. Bergamott., Ol. Neroli āā gtt. I. — III. Ol. Ricini, Glycerin āā 6, Benzoes pulv. 2, Spir. rfctss. 200, Macera per horas 24. Adde Olei odorifer. gtt. II, Aether. acet. gtt. V. — IV. Paraffin. liq. albiss. 90, Ol. ricini opt. 10, Essence triple de Resede (oder andere) 30. Spir. opt. 93 ° 60, misce. Dann wird soviel Aq. rosar. oder Naphae zugetröpfelt, bis beide Flüssigkeiten sich annähernd das Gleichgewicht halten (letztere Vorschrift von W. Kirchmann). — V. Glycerin 1, Ricinusöl 3, Weingeist 60. — VI. Oleïnsäure 3, Glycerin 1, Weingeist 60. — VII. Süssmandelöl 4, Glycerin 1, Weingeist 4.

Chinin-Haarwasser[4]). Chinin. sulfur. 0,6. Tannin 1,25, Tinct. Cantharid., Bals. Peruv. ana 7,5, Spirit. 150,0, Ol. aetherea nach Belieben.

Enthaarungsmittel. Clasen[5]) macht auf die nicht ganz unbedenkliche Anwendung des Natriumsulfhydrates aufmerksam insofern, als dasselbe, von Laien angewendet, recht unangenehme Wunden und Narben hervorrufen kann, und schlägt die Verwendung von Baryumsulfhydrat zu Enthaarungszwecken vor. Die von ihm angegebene Formel lautet: Baryi sulfurati 50, Amyli, Zinci oxydati ana 25 Theile.

O. Heller[6]) empfiehlt eine Mischung von 1 Theil Baryum sulfurat. techn. pulv. und 5 Theilen Calc. carbon. praec. als ein ganz vorzügliches Enthaarungsmittel. Nothwendig ist, dass die beiden Bestandtheile nur in sehr gut getrocknetem und höchst fein pulverisirtem Zustande angewendet werden; das so erhaltene, höchst feine hellgraue Pulver, mit ein wenig Wasser zum Brei angerührt und auf die Haut in dünner Schicht aufgetragen, enthaart schon nach 3 bis 4 Minuten prompt und sicher, ist so gut wie unschädlich, röthet die Haut nicht und ist billig. — Verfasser macht darauf aufmerksam, dass entgegen den Angaben von Clasen Schwefelbaryum wohl im Handel erhältlich sei und dass das durch Glühen von Schwerspat mittels Kohle und Leinöl her-

[1]) Therap. Monatsh. 1889, p. 583.
[2]) Ber. v. Schimmel & Co. 1889, April.
[3]) Pharm. Ztg. 1889, 748; Prag. Rundsch. 1889, 238.
[4]) Pharm. Ztg. 1890. 35, 292.
[5]) Pharm. Ztg. 1890, 35, 21.
[6]) Ibidem 1890. 35 43.

gestellte Präparat nicht, wie Clasen angenommen hat, als Baryumsulfhydrat anzusprechen ist, sondern als Baryumsulfid, welches allerdings mit Wasser in Baryumsulfhydrat und Baryumhydroxyd zerfällt.

J. Lutze[1]) weist auf die gleiche Unrichtigkeit in den Angaben von Clasen hin.

Glycerin-Lanolin-Toilette-Cream[2]) wird hergestellt durch Einrühren von 1 Kokosnussöl-Seifenlösung (1:8) und 1 Glycerin in 1 geschmolzenes Lanolin.

Seifencrême[3]) lässt sich wie folgt darstellen: 600 Axungia werden zerlassen und unter fortwährendem Umrühren im dünnen Strahle ein Laugengemisch von 250 Aetzkalilauge 38° B., 50 Aetznatronlauge 38° B. zugefügt. — Die fertige Seifenmasse wird mit einem Pistill so lange agitirt, bis sie eine salbenartige flaumige Consistenz erhält. — Will man nun ein Crême á la Rose haben, so parfümirt man mit einem Gemisch aus: 15 Ol. Bergamottae, 8 Ol. Geranii oder für ein Crême d'amandes amères mit 15 Ol. amygdal. amar., 2 Ol. carvi semin.

Lehmann[4]) empfiehlt folgendes ***Mittel gegen das Ausfallen der Haare:*** Ammon. carb. 3 g, Aqua 50 g, Spiritus 50 g, Glycerin 5 g, Tinct. Cantharid. gtts. 10. Mit diesem Haarwasser wird der Haarboden jeden zweiten Tag kräftig gewaschen und dann abgetrocknet. — Besser als das Waschen des Haarbodens mit den verschiedenen Haarwässern, empfiehlt sich das Einpinseln des nach dem Abtheilen der Haare blossgelegten Haarbodens mit einem steifen Pinsel.

O. Liebreich[5]) veröffentlicht folgende Vorschrift: Spiritus aethereus 50, Tinctura Benzoës 5 bis 7,0, Vanillini 0,05, Heliotropini 0,15, Olei Geranii gtt. I. S. Aeusserlich. Vor der Flamme zu schützen, weil brennbar, gut verschlossen zu halten! Es wird nach dem Waschen oder direct ein Esslöffel voll auf der Kopfhaut und den Haaren verrieben und mit einem feinen Tuche getrocknet. Werden die Haare beim Gebrauche der Mischung zu trocken, so setzt man für einige Zeit das Mittel aus oder gebraucht von ranzigen Fetten freie Pomaden.

Als unschädliches ***vegetabilisches Haarfärbemittel*** empfiehlt Paschkis[6]) die Hennablätter von Lawsonia inermis und Jndigoblätter (Reng). Das vollständig entfettete Haar wird mit einer ziemlich steifen Pasta des Lawsoniablätter-Pulvers mit Wasser, in einzelnen Strähnen eingeschmiert und diese nach 1—2 Stunden mit lauem Wasser abgewaschen. Das Haar erscheint nach dieser Behandlung orangeroth. Man trocknet es leicht ab und behandelt es wie im Vorhergehenden mit einer Pasta aus Indigoblätterpulver mit Wasser, welche, je länger sie einwirkt, um so tieferes Braun erzeugt, das jedoch erst durch Oxydation an der Luft blauschwarz wird. Die Farbe soll ausserordentlich haltbar sein. Paschkis verdankt die Anregung zu diesen Versuchen J. E. Polak, welcher dieses Färbemittel in Persien kennen lernte, wo es allgemein gang und gäbe sein soll. Durch Auftragen einer Pasta, welche 1 Henna und 3 Reng mit Wasser enthält, soll man die Haare auch hell- bis dunkelkastanienbraun färben können. Reng kann man nach Polak durch Indigoküpe ersetzen. Diese wird aus käuflichem Indigo, Traubenzucker und Erbsenmehl aa 1 mit 120 Wasser und etwas Presshefe hergestellt. Die Mischung wird auf einen warmen Ort gestellt und wenn sie in voller Gährung ist, zum Nachfärben der mit Henna vorgefärbten Haare verwendet.

Braunes Haarfärbemittel[7]). 1 Th. gepulverter, sandfreier Torf wird mit 10 Th. Salmiakgeist und 5 Th. Wasser in einem Glaskolben zwei Tage lang stehen gelassen, dann langsam bis zum Kochen erhitzt, durch ein Tuch gegossen und im Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Hierauf wird das

---

[1]) Pharm. Ztg. 1890. 35, 52.
[2]) Prag. 1889. p. 552.
[3]) Prag. 1889. p. 654.
[4]) Durch Prag. 1889. p. 999.
[5]) Therap. Monatsh. III, 7.
[6]) Prag. 1889. p. 934.
[7]) Pharm. Ztg. 1889, p. 763.

erhaltene braune Extract in 10 Th. destillirten Wassers, dem man 2 Th. Spiritus und etwas Eau de Cologne zusetzt, gelöst. Nachdem die Haare mit Seifenspiritus und Wasser vom Fett befreit worden, durchfeuchtet man es mit der braunen Flüssigkeit.

Mittel gegen Haarschuppen [1]. Eine 10—15 % höchst fein geriebenen Borax und genügend Wasser enthaltende Pomade, mit oder ohne Gehalt an Bals. peruvian., auf die Kopfhaut fest eingerieben, löst vorzüglich die Schuppen, welche dann mittels Elfenbeinkamm und Bürste in grossen Platten sich beseitigen lassen.

Haarspiritus nach O. Friedrich [2]: Tinct. Quillajae (1 : 10) 200, Tinct. Capsici 5, Spiritus Coloniensis 20, Glycerini 30, Ammonii carbon. 3.

Eine weitere Vorschrift für *Haarwasser* [3] lautet: Spirit. sapon., Aq. Coloniens. ana 100, Tinct. Chinae comp. 2.

Lanolin-Emulsionen stellt Campe [4] durch Verreiben von Lanolin 10 : 1 Borax und Versetzen der Mischung nach und nach mit 100 Wasser her. Eine solche Milch, in welcher das Lanolin äusserst fein vertheilt ist, lässt sich, besonders mit Glycerin versetzt und beliebig parfümirt, sehr gut als Toilettewasser benützen.

Menthol-Glycerin-Crême. 20,0 Calcaria carb. praec., 10.0 Sapo medic. pulv., 5,0 Magnes. carbonic. werden mit Glycerin zu einer Paste von weicher Consistenz verarbeitet, mit Carminlösung roth gefärbt und mit Menthol oder Salbeiöl parfümirt. Die Mischung dient als angenehmes, gutes Zahnreinigungsmittel [5].

Pomades [6]. *Pomade divine.* Spermaceti 25, Axungiae porci 50, Ol. amygdal. dulc. 75, Resin. benzoë rud. pulv. 25, Fruct. Vanillae 10. Alle Bestandtheile werden in einer Schaale bei einer 90° C. nicht übersteigenden Temperatur nicht länger als 6 Stunden digerirt, dann wird geseiht und ohne abzutreiben in einem gut schliessbaren Gefässe aufbewahrt. Statt Benzoë und Vanille kann man der Menge entsprechend Acidum benzoicum und Vanillin nehmen. — *Orientalische Schönheits-Pomade.* (Pomade de beauté pour les teints et les gerçures de la peau.) Butyri Cacao 100 g, Cerae albae 50 g, Spermaceti 200 g, Ol. olivarum 200 g, Acid. benzoici 0,2 g, Ol. rosarum gutt. 15. Die geschmolzene Masse wird erstarren gelassen, abgetrieben und mit Karminlösung blassrosa gefärbt. — *Gurken-Pomade.* 1200 zerschnittene frische und geschälte Gurken mischt man zunächst mit 40 Spiritus und destillirt davon 40 ab. — Sodann werden 600 g mit Resina Benzoës (oder mit Acid. benzoicum) parfümirtes Fett mit 200 g Spermacet zusammengeschmolzen, erkalten gelassen und zur Salbenconsistenz verarbeitet, zum Schlusse setzt man 100 g Gurkenspiritus zu und färbt mit Chlorophyll blassgrün. Will man das Destilliren eines Gurkenspiritus umgehen, so kann man sich auch eine Gurkenpomade nach folgendem Verfahren herstellen: Axung. porci 300, Sebi ovili 180, Acid. benzoici 0,1, Aq. rosarum 3, Succi cucumberis recent. 360 Die Axungia, das Sebum, werden am Wasserbade mit dem Acid. benzoicum und Aq. rosarum geschmolzen. Zu dem geschmolzenen Fette wird der dritte Theil des Gurkensaftes zugefügt und das Ganze eine Stunde lang gerührt, hierauf setzt man unter fortwährendem Rühren noch den Rest des Saftes zu und bringt ihn nach weiterem einstündigen Rühren in das Aufbewahrungsgefäss. Die so bereitete Gurkenpomade verwendet man auch zu dem in neuester Zeit aus England importirten *Glycerin and Cucumber.* Sapon. glycerinat. albi 15, Unguent. cucumberis 30, Aq. destill. 950, Ess. Jockey Club 15. Die Glycerin-Seife wird in kleine Stücke zerschnitten, im Wasserbade mit etwa 60 g Wasser gelöst, worauf man in die Seifenlösung die geschmolzene Gurkenpomade unter Umrühren einträgt, nun wird nach und nach die übrige

[1]) Pharm. Ztg. 1889, p. 586.
[2]) Centralh. 1889, p. 517.
[3]) Arch. d. Ph. 1889, p. 1002.
[4]) Centralh. 1889, p. 531.
[5]) Pharm. Ztg. 1890. 35. 363.
[6]) Prag. Rundsch. 1889, p. 654.

Menge Wasser unter fortwährendem Umrühren eingearbeitet und ehe die Mischung erkaltet, die Jockey-Club-Essenz beigefügt.

Billige Stangenpomade empfiehlt Campe[1]) in folgender Vorschrift: 186 Talg, 14 Ceresin (event. 2 Colophonium) werden mit 3 eines Gemisches aus Bergamottöl 20:3 ostind. Melissenöl parfümirt.

Oliven-Harzpomade stellt man nach Campe[2]) nach folgender bewährter Vorschrift her: Ol. Olivarum 225, Colophon. 150, Cera jap. 120, Sebum 330 und parfümirt die Schmelze per 1 kg mit 15—20 g folgender Mischung: Ol. Bergam. 35, Ol. Cassiae 25, Ol. Caryoph. 25. — Oder: Sebum 300, Axungia 90, Cera japon. 90, Cera flav. 20, Colophon. 140, Palmöl 15—20. Parfüm: Ol. Aurant. fl. 115, Ol. Caryoph. 40, Ol. Cassiae 20, Ol. Bergam. 12, Ol. Geranii 50. — *Harz-Cosmetique* bereitet man sich durch Zusammenschmelzen (und Parfümiren der Schmelze mit einer der obigen Mischungen) von 100 Cera japon., 400 Colophon., 500 Sebum, 10 Kasseler Braun. — *Fixateur:* 365 Axung., 542 Cera flav., 95 Terebinth. venet.

Rosen-Lippenpomade[3]). Cerae alb, Spermaceti ana 100, Ol. amygdalar. 200, Ol. rosarum 2, Alcannini q. s. zur Färbung. Sollte eine Lippensalbe unter dem Namen: Kirschenlippenpomade begehrt werden, so parfümirt man mit einem Gemisch aus: Ol. amygdalar. aeth. und Ol. laurocer. ana partes aequales.

Vaselinlippenpomade. 200 Vaselin, 100 Ceresin werden geschmolzen und mit Alkannin (oder Karmin) roth gefärbt und mit Ol. citri, bergamottae, rosarum parfümirt und in kleine Holzbüchsen ausgegossen.

Zahnpulver nach Polásek[4]): Calcar. carbon. praecip. 1500 g, Magnes. carbon. 50 g, Pulv. Sapon. Amygdal. 300 g, Pulv. Rhiz. Irid. flor. 150 g, Thymol (in Spiritus gelöst) 2, Ol. Menthae piper. 100 Tropfen, Ol. Caryophyll., Ol. Citri, Ol. Eucalypti ana 50 Tropfen.

Amerikanische Zahnplombe besteht nach Gawalowski[5]) aus zwei Präparaten von folgender Zusammensetzung (in abgerundeten Zahlen): 1. Orthophosphorsaures Zinkoxyd 10, Pyrophosphorsaures Zinkoxyd 25, Pyrophosphorsaures Natron 25, Metaphosphorsäure 40. 2. Gebrannte Magnesia 12, Zinkoxyd 88. Dem ersteren Präparat, welches bei 47° schmilzt, wird die nöthige Menge des Pulvergemenges untergemischt. — Die „Apoth.-Ztg." fand eine amerikanische Zahnplombe bestehend aus: 1. Metaphosphorsäure und 2. Zinkoxyd 98 Theilen und gebrannte Magnesia 2 Theilen.

Firnisse, Lacke, Leime. Walfischleim von Ch. Culmann[6]). Die Leimbrühe, welche bei der Thrangewinnung mit überhitztem Wasserdampf in den Kesseln zurückbleibt, fand bisher keine practische Verwerthung. Auf Grund eines Vorversuches von Culmann sind nunmehr in Port-Wladimir grosse Mengen Walfischleim aus der rückständigen Leimbrühe gewonnen worden. Das Zerschneiden der erstarrten Gelatine in Tafeln und das völlige Austrocknen an der Luft war in der Walfischfangstation Port-Wladimir der russischen Insel Jeretike, wo die Witterung im Sommer rauh und feucht bleibt, nicht ausführbar. Der Walfischleim erscheint deshalb vorläufig in Gestalt einer dichten Gallerte, welche mit Conservirungsmitteln versetzt und in Blechbüchsen verpackt worden ist. Der Leim schmilzt im heissen Wasserbade, ohne dass es nöthig wäre, ihn zuvor in kaltem Wasser aufquellen zu lassen. Um hellbraune, durchsichtige und geruchlose Leimtafeln aus dieser Gallerte herzustellen, genügt nach dem Zerschneiden ein achttägiges Trocknen auf Netzen bei 15 bis 20°. In der wässerigen Lösung derselben bewirken Essigsäure, Alaun, Bleiacetat, Kupfersulfat nur Spuren eines Niederschlages, dagegen bewirken Tannin, Quecksilberchlorid und Chlorwasser eine flockige Ausscheidung, woraus hervorgeht, dass der Walfischleim hauptsächlich aus

1) Prag. Rundsch. 1889, p. 860.
2) Prag. Rundsch. 1889, p. 999.
3) Prag. Rundsch. 1889, p. 654.
4) Prag. Rundsch. 1889, p. 754.
5) Durch Centralh. 1889, p. 346.
6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 104.

Glutinleim besteht. Die mechanische Prüfung ergab, dass der Walfischleim den Bedingungen der Widerstandsfähigkeit einer brauchbaren Leimsorte vollauf entspricht. Dies ist um so wichtiger, als derselbe in grossen Posten jährlich gewonnen werden kann.

Copallackfirniss für Signaturen von Apothekenstandgefässen, Landkarten etc. stellt man nach der Südd. Apoth.-Ztg.[1]) wie folgt her: Ausgesuchte Stücke von hellgelbem afrikanischen Copal etwa 60 g zerreibe man in einem Stahlmörser zu feinem Pulver und vermische denselben mit dem gleichen Gewichtsquantum feinsten Glaspulvers. Beide Substanzen bringe man alsdann in eine feste weisse Glasflasche von 500 g Volumen, die mit einem eingeriebenen Stöpsel sich dichten lässt, übergiesse das Pulvergemenge mit 250 g reinstem Aether und mache einen Zusatz von 15 g Camphora raffinata in Pulverform. Nach sicherem Verschluss der Flasche stelle man die Firnisscomposition an einen mässig warmen Ort, und zwar während einer Dauer von 4 Wochen. Alsdann setze man noch 60 g Alkohol absolutus hinzu, schüttele den Firniss gut durch und vervollständige die Lösung in einem Zeitraum von 14 Tagen. Hierauf giesse man den Firniss vom Bodensatze behutsam ab, und bewahre selbigen in kleinen weissen, festen Stöpselflaschen von 90 g Volumen. Beabsichtigt man Papiersignaturen für Standgefässe zu lackiren, so gummirt man dieselben zuvor entweder mit Collodium oder mit einer Lösung von Ichtyocolla in 25 %igem Alkohol. Man verwende aber niemals Gummilösung dazu, weil die Lackirung leicht streifig ausfällt. Nach vollkommenem Austrocknen der Gummirung trägt man den Copallack mit einem feinen Dachshaarpinsel auf, und zwar zu wiederholten Malen, je nachdem die erste Schicht jedesmal vollkommen ausgetrocknet ist. Der Firniss zeigt Glasglanz und dieselbe Härte.

Kitt für Kautschuk. Nach der „Electrotechnischen Zeitschrift"[2]) weicht man gepulverten Schellack in einer starken wässerigen Lösung von Ammoniak und bestreicht mit der durch Erwärmen flüssig gemachten Gallerte die aneinander zu kittenden Stellen. Auch zum Aufkitten auf Metall, Glas, überhaupt glatte Flächen, soll der Kitt geeignet sein.

Schwarzer Lack für Standgefässe 1. Asphalt 1 Th., Ol. terebinth. 2 Th. solve; 2. Asphalti pulv. 1 Th., Benzol 3 Th. vel q. s. Calore 30 ad 40 ° Cels. digerendo fiat solutio; 3. Asphaltfirniss mit Pariser oder Frankfurter Schwarz[3]).

Signaturenlack. O. Maerker[4]) empfiehlt die von Pospisil angegebene Vorschrift in folgender Modification: Schellack, weissen, luftgebleichten (J. D. Riedel) 50 Th., werden gerieben und in einer starken weissen Medicinflasche mit 125 Th. absolutem Alkohol bis zur Lösung digerirt. hiernach werden noch 5 Th. bester Copaivabalsam (Maracaibo) zugesetzt. Das Ganze filtrirt giebt namentlich bei zweimaligem Ueberlacken einen schön hellen, gleichmässigen, nicht spröde werdenden Glanz.

Billige Fussbodenwichse soll nach Campe[5]) folgende Vorschrift liefern: 1000 Stearin, 250 Wachs, 600 Pottasche, 100 Kernseife, beliebig viel Wasser und Farbe (Ocker). — Eine andere bewährte Vorschrift ist folgende: 125 gelbes Wachs, 125 calcinirte Soda (80 %ige) werden mit 2000 Wasser bis auf 1250 eingekocht, dann zugesetzt: 30 Kernseife, 60 Leim, in 500 Wasser gelöst, und 50 bis 75 Ocker.

Caseïnkitt[6]) wird dargestellt, indem man lufttrockenes Caseïn in 10 %iger Boraxlösung löst. Das hierzu nöthige Caseïn wird gewonnen, indem man abgerahmte (vielleicht noch besser centrifugirte) Milch zum Sieden erhitzt und dann, um das Fett nach Möglichkeit zu entfernen, filtrirt, was jedoch kaum erreicht werden dürfte. Man fällt dann das Caseïn durch Essigsäure aus, wäscht es auf einem feinen Haarsiebe mehrmals mit Wasser und lässt es

---

1) Durch Pharm. Ztg. 1890. 35. 356.
2) Durch Apoth.-Ztg. 1890. V, 398.
3) Pharm. Ztg. 1890, 35, 595.
4) Pharm. Ztg. 1890, 35, 401.
5) Durch Apoth. Ztg. 1890. V, 88.
6) Pharm. Ztg 1889, p. 200.

schliesslich lufttrocken werden. In diesem Zustande hält es sich angeblich ziemlich lange in geschlossenen Gefässen.

Kitte für Celluloïd[1]). 1. 100 Th. zerschnittener Gelatine 24 Stunden in kaltem Wasser einweichen, Wasser abgiessen und die Gelatine in 120 Th. oder etwas mehr verdünnter Essigsäure auflösen in der Wärme und 3 Th. Alaun zusetzen. — 2. Zum Verbinden zerbrochener Gegenstände aus Celluloïd benetzt man dieselben mit Acid. acetic. glaciale und drückt dieselben während einiger Minuten fest zusammen. Die Verbindung ist äusserst solid und innig.

Syndetikon[2]). 1. Liq. Natri silicii 100, Gum. arab. pulv. 10, Sacch. alb. 30. Misce, solve. — 2 Für Glas (Glaskitt): Guttapercha 1, Chloroform 60, Gummi Mastix 34. Man lässt ca. 8 Tage maceriren, colirt. Mit einem Pinsel aufzutragen. — 3. Colla piscium 8, löse man in einer Mischung von Aq. 40, Spirit. 0,2 colire und mische mit einer warmen Lösung von: Gummi Ammoniak 2, Gummi Mastix 4, in Spirit. vini 25. Die Bruchstücke sind zu erwärmen, bevor der Kitt aufgetragen wird. — 4. Für Mörser, Pistille etc.: Gleiche Theile Gummileim (Lacca in tabulis) und Guttapercha lässt man unter beständigem Umrühren im Sandbade zusammenschmelzen. Die Bruchstücke sind zu erwärmen, bevor der Kitt aufgestrichen wird.

Dextrinleim[3]), vorzüglich zum Gummiren ganzer Bogen geeignet, wird hergestellt durch Lösen von 400 Dextrin in 600 Wasser, welche Lösung nach Zusatz von 20 Glycerin und 10 Glykose auf 90° erhitzt wird.

Mundleim[4]). 100 Th. Gelatine, oder bester heller Leim, werden in Wasser gelegt, aufquellen gelassen, abgegossen und dann geschmolzen, mit ca. 30—40 Th. gelbem Candispulver und 1/2 Th. Honig versetzt, colirt, in Formen gegossen und austrocknen gelassen.

Zum *Kleben von Papier auf Staniol*[5]) ist der sogenannte flüssige Leim aus 100 Liq. Natr. silic. und 30 Sacch. alb. pulv. sehr geeignet.

Billigen Firniss[6]) stellt man sich durch Schmelzen von 200 Colophonium unter Zusatz von Natriumcarbonat 20:500 Wasser her und mischt dann 48 Ammoniaklösung zu. Die Farben werden mit diesem Product wie mit gewöhnlichem Firniss ohne jeden Zusatz von Lein- oder Terpenthinöl angerieben. Die Farbe trocknet ohne jedes Sickativ sehr schnell, lässt sich mit Wasser beliebig verdünnen und der Ueberzug kann, um ihn recht haltbar zu machen, noch lackirt werden.

Goldbronzefirniss nach R. Kayser[7]). 100 g fein zerriebenes Dammarharz werden mit 30 g calcinirter Soda gemischt und 2—3 Stunden unter Umrühren schmelzend erhalten. — Die erkaltete zerriebene Masse löst man in einer Flasche in 0.9 Liter Benzin und filtrirt; mit dem Filtrat kann man 300—400 g Bronzefarbe anrühren.

Kautschuklack nach R. Kayser[8]). 30,0 g bester Parakautschuk wird mit fortwährend genässtem Messer in kleine Stückchen geschnitten, mit 1 Liter leichten Kampheröls übergossen und in einer Flasche unter öfterem Schütteln einige Tage lang bei Abschluss des Sonnenlichtes stehen gelassen. Die erhaltene dickflüssige, fast klare Lösung wird zur Entfernung ungelöst gebliebener mechanischer Verunreinigungen durch Leinwand gepresst Es ist sehr empfehlenswerth, den Kautschuklack für die verschiedenen Anwendungszwecke (als Firniss, Bindemittel für Farben) mit Leinölfirniss, Terpenthinöllack, Copallack zu mischen.

Gegen Weingeist indifferenter *Siegellack*[9]) ist nach Prag. Rundsch. Gott-

1) Pharm. Ztg. 1889, p. 676 und 698.
2) Pharm Ztg. 1889, p. 699
3) Prag Rundsch 1889, p. 368.
4) Pharm. Ztg. 1889, p. 437.
5) Pharm. Ztg. 1889, p. 168
6) Prag. Rundsch. 1889, p. 536.
7) Pharm. Ztg. 1889, p. 438.
8) Pharm. Centralh. 1889. p. 767.
9) Durch Centralh. 1889, p. 243.

wald und Gabriel nach folgender Vorschrift patentirt worden: 5 Th. Bienenwachs, 1 Th. Carnaubawachs, 1 Th. Paraffin werden zusammengeschmolzen und mit 5 Th. Mennige und 2 Th. Schlämmkreide unter fortwährendem Umrühren so lange erhitzt (?), bis die Mischung anfängt dickflüssig zu werden.

Bronzetinctur [1]. 10,0 Diamantfuchsin, 5,0 Methylviolett werden in 100,0 Spiritus (95 %) gelöst, indem das Gefäss mit der Mischung, um die Auflösung zu befördern, in ein Wasserbad gesetzt wird. Ist die Lösung erfolgt, so werden 5,0 Benzoësäure hinzugefügt und 5—10 Minuten lang gekocht, bis sich die grüne Farbe der Mischung in eine helle, goldene Bronzefarbe verwandelt hat. Die so erzeugte Farbe besitzt hohen Glanz, grosse Dauer und haftet fest an Papier, Glas, Stein, Leder etc. Sie lässt sich leicht mit einem Pinsel auftragen und trocknet in wenigen Minuten.

Vergoldemehl [2] wird bereitet aus gepulvertem Dammar, Mastix, Sandarak, Colophon etc. in geeigneter Composition. Die Harze müssen so fein wie möglich gepulvert, also durch ein Florsieb geschlagen sein. Aus einem mit feinem Flor überbundenen Gefäss wird das Pulver dem zu vergoldenden Gegenstand genügend aufgestäubt, das Blattgold aufgelegt und mit heissen Typen oder allerlei Gravirungen etc. gedruckt und befestigt.

Zur *Herstellung von Aufschriften auf Flaschen* empfiehlt Vevers [3] folgendes Verfahren: Zum Aetzen der Flaschen dient die durch Schwefelsäure halbflüssig gemachte Mischung von 3 Theilen Baryumsulfat und 1 Theil Ammoniumfluorid. Die im Bleigefäss hergestellte und aufbewahrte Masse wird mit einem Haarpinsel oder einer Kielfeder aufgetragen. Nach genügendem Einätzen werden die Buchstaben mit einem farbigen Pigment eingerieben. Papieretiketten werden mit einer Tinte aus 240 Theilen Lavendelöl, 30 Theilen gepulvertem Kopal, 3 Theilen Lampenschwarz, 1 Theil Indigo beschrieben und mit einem Leim aus je 1 Theil Gummi arab., Tragant., Glycerin, einigen Tropfen Essigsäure und 2 Theilen Wasser geklebt. Als Lacküberzug für die Etiketten dient 1 Theil Kanadabalsam in 2 Theilen Terpenthingeist.

Befestigen von Glasbuchstaben [4]. I. 1 g Mastixpulver und 1 g Kautschuk werden in 20 g Chloroform gelöst. — II. Gewöhnlicher Glaserkitt, Schlemmkreide und Firniss. — III. Gewöhnlicher Glaserkitt ist das vorzüglichste Bindemittel von Glasbuchstaben auf Glasscheiben, nur muss man die Buchstaben durch horizontale Holzleisten einige Tage stützen, dass sie nicht rutschen.

Liqueure. Weine etc. Italienischer Wermuthwein. Fol. Absinth. sicc. 15,0, Alkohol 30,0, digere 24 horas, tandem admisce Vini Marsala 500,0, macera per 15 dies, interdum agitando tum exprime et filtra. — *Vermouth di Torino* wird wie folgt bereitet: Flor. Salviae sclareae 10, Cort. chinae reg. 25, Sem. Coriandri 25, Fol. Absinth. pontic. 60, Fol. Absinthii vulg. 10, Fol. Dictamni 10, Fol. Majoranae 20, Flor. Millefolii 20, Rad. Angelic. 15, Rhiz. Calami arom. 10, Flor. Aurant. 10, Cardamom. 8, Macis 8, Herb. Cypriped. alp. 15, Cort. Cinnam. ceyl. 5, Lig. Quassiae 10, Sem. Dipteric. odoratae 15, Herb. Centaur. minor. 15, Caryophyll. 6, Nuc. moschat. 6, Spiritus 200, digere per 24 horas, tandem admisce 2800 Vin. Marsala, macera per 8 dies interdum agitando, tum exprime et filtra. An Stelle von Wein nimmt man auch 1000 Spirit. rectif. und 2000 Aq. destillata [5].

Fruchtwein empfiehlt E. Rosendorf [6] in folgender Weise darzustellen: Das reife Obst wird im Steinmörser mit einem Holzpistill gut gequetscht

---

[1] Pharm. Ztg. 1889, p. 763.
[2] Pharm. Ztg. 1889, p. 586.
[3] Prag. Rundsch. 1889, 264.
[4] Pharm. Ztg. 1889, p. 698.
[5] Pharm. Ztg. 1890, 35, 356.
[6] Pharm. Ztg. 1889, p. 137.

oder, falls die Früchte weich sind, durch ein grobes Holzsieb gedrückt. Die weiche Masse lässt man bei 12—15° C. in einem hölzernen Bottich (man verwendet Weinfässer, welche in der Mitte durchgesägt sind) unter öfterem Umrühren ein bis zwei Tage stehen und presst sie aus, unter Vermeidung von Metallgeräthschaften. Da die meisten Früchte zuviel Säure enthalten, muss der erhaltene Fruchtsaft mit Wasser verdünnt werden. Zur Bestimmung der Säure vermischt man ein Volum Obstsaft mit einem Volum Wasser, versetzt mit wenig frisch geglühter Knochenkohle, filtrirt, titrirt mit $^1/_{10}$-Normalalkalilösung, berechnet auf Weinsäure und setzt dem Most noch soviel Wasser hinzu, dass die Mischung 0,5—0,6 % Säure enthält. Es empfiehlt sich das erforderliche Quantum Wasser mit dem Pressrückstande zu vermischen und nochmals auszupressen. Der 0,5—0,6 % Säure enthaltende Fruchtsaft wird jetzt mit soviel bester Zuckerraffinade versetzt, dass der Zuckergehalt 20—25 % beträgt. Nach Beckurts wird der Wein um so besser, je grösser der Unterschied zwischen Zucker und Säure. Die zur Aufnahme des Mostes erforderlichen Fässer werden gut gespült, noch feucht geschwefelt und darauf verspundet. Vor dem Gebrauch füllt man dieselben vollständig mit Wasser und lässt auslaufen, um die vorhandene schweflige Säure resp. Schwefelsäure zu entfernen. Die so gereinigten Fässer werden fast vollständig mit der Gährflüssigkeit gefüllt und mit einem Gazetuch bedeckt, um das Hineinfallen von Staub und Insekten zu verhüten. Die Gährung verläuft am besten bei einer möglichst gleichmässigen Temperatur von 12—18° C. und ist gewöhnlich nach 2—3 Monaten beendet. Der klare Wein wird jetzt auf andere Fässer gehebert und im Frühling, besser im folgenden Herbst, auf Flaschen gezogen. Die mit fertigem Wein gefüllten Fässer sollen gut verspundet und von Zeit zu Zeit aufgefüllt werden.

Obst- und Beerenwein [1]). Nach folgendem Schema kann man aus allen säuerlichen unschädlichen Früchten, wilden und kultivirten, guten Wein bereiten. Die Früchte werden mit je nach Saftigkeit mehr oder weniger Wasser zerkocht In dem abgepressten Dekokt bestimmt man dann den procentischen, auf Weinsäure berechneten Säuregehalt. Dann verdünnt man dasselbe mit so viel Wasser, dass das Gemenge so viel Säureprocente enthält, als der zu bereitende Wein haben soll. Nun wird in diesem Gemisch der Zucker bestimmt und dann so viel Zucker in Stücken hineingethan, dass die Gesammtmenge desselben das Doppelte von dem im Wein zu erzielenden Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten enthält. Die Gährung leitet man ein durch Zusatz von etwas Weinhefe oder einer gährenden Masse aus etwas gequetschter ungekochter Frucht, Zucker und Wasser. Man füllt in ein locker verstopftes Fass, lässt ausgähren, absetzen u. s. w. In 4 Monaten ist der Wein fertig. Es ist interessant, dass ganz unbeachtete Früchte, wie die Berberitzen, Vogelbeeren, Traubenkirschen, Schlehen, Hagebutten, Fliederbeeren u. s. w. auf diese Weise recht schönen Wein geben. Zu bemerken ist noch, dass bei den meisten sauren Beeren die Zuckerbestimmung wegfallen und ihr Zuckergehalt als geringfügig vernachlässigt werden kann. Nur stark süsse Früchte, wie Rosinen, Maulbeeren u. s. w. machen Zuckerbestimmung nothwendig.

J. P. Wagner [2]) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung von *Heidelbeer- und Johannisbeerwein*. Die Beeren werden gequetscht und in Ermangelung einer passenden emaillirten Presse der Saft mit der Hand durch ein grobes Leinentuch ausgedrückt. Auf 1 kg dieses Saftes wird 1 kg Zucker (Hutzucker). vorher in 2 kg Wasser aufgelöst, genommen, mit beiden Flüssigkeiten die Korbflasche resp. das Fass, wenn man in ganz grossen Quantitäten operirt, bis zum Ueberlaufen angefüllt und die so gefüllte Flasche ruhig auf den Hausboden gestellt, wo durch die vermehrte Hitze, welche das Schiefer- oder Ziegeldach hervorbringt, die Gährung sofort eintritt. Aus einer Flasche von etwa 3—4 Liter obengenannter Mischung wird das durch die Hitze und die

[1]) Pharm. Ztg. 1890, 35, 480.
[2]) Pharm. Ztg. 1889, p. 408.

bisweilen stürmische Gährung verloren gehende Quantum nachgefüllt. Zum Auspressen der verschiedenen Beeren sei noch bemerkt, dass die schwarzen Johannisbeeren viel ärmer an Saft sind als die andern, sie am besten mit ein wenig Wasser gequetscht werden, wobei nachträglich, damit die Flüssigkeit nicht zu schwach werde, das hinzugefügte Quantum Wasser in Anrechnung zu bringen ist. Man lässt diese Flüssigkeiten nun den ganzen Herbst und Winter über unter bisweiligem Nachfüllen ruhig ihre Gährung durchmachen, welche so gegen Lichtmess ihr Ende erreicht, und füllt dann die klare Flüssigkeit auf starke Weinflaschen, welche, da der Wein bisweilen noch nachgährt, vorsichtshalber mit starkem Bindfaden à la Champagner verbunden werden müssen. Man kann entweder die obere klare Partie mit dem Heber abziehen und den Rest filtriren, oder aber das Ganze kurzweg auf das Filter geben.

Johannisbeerwein [1]). Die bei trockenem Wetter gepflückten Trauben werden abgebeert, dann in grossen Schüsseln mit den Händen zerdrückt; hierauf wird die Masse in ein Haartuchsieb geschüttet, so dass der Saft ablaufen kann. Die im Siebe zurückbleibenden Trester werden dann in einem geeigneten Gefäss mit ein wenig Wasser übergossen und bleiben zum Auslaugen an einem kühlen Orte 24 Stunden stehen, worauf sie ebenfalls abgepresst werden. Der so gewonnene Saft muss nun mit einem entsprechenden Wasser- und Zuckerzusatz in einem reinen Weinfässchen vergähren. Auf je 1 Liter Saft nimmt man 2 Liter Wasser und je nach der Stärke des zu erzielenden Weines 1—2 Pfd. Hutzucker. Auch Spiritus-, Rum- und Branntweinfässer können im Nothfall Verwendung finden, müssen aber erst mehrmals mit kochender Sodalauge ausgebrüht und mit reinem Wasser nachgespült werden. Ist das Fässchen ganz geruchlos und rein, so bringt man den Most hinein, legt das Fass in einen Raum, wo die Temperatur 14—16° R. beträgt, bedeckt das Spundloch mit einem umgekehrten Weinglase und wartet nun ruhig den Beginn der Gährung ab, die gewöhnlich in einigen Tagen eintritt. Ist dieselbe in vollem Gange, so wird das Spundloch mit einer Gährröhre verschlossen, die man sich leicht für ein paar Pfennige selbst herstellen kann. Die Anwendung derselben ist nöthig, weil sonst Essigbildung eintreten würde. Hat das Zischen und Brausen im Fasse aufgehört (Oktober bis November), so füllt man das Fass mit Wein (in Ermangelung mit Zuckerwasser) ganz voll, spundet es fest zu und bringt es in den kühlen Keller. Damit es stets spundvoll bleibe, muss man häufig nachfüllen (besser ist die Füllflasche!). Im März ist der Wein völlig klar geworden, die Hefe hat sich zu Boden gesenkt und es ist nun Zeit, ihn von dem Bodensatz abzuziehen, um ihn getrennt von der Hefe in einem eigenen Fässchen, das ebenfalls immer spundvoll gehalten werden muss, der vollkommenen Ausbildung entgegen zu führen.

Schweizer Absinth [2]). 1. Durch *Destillation*: Für 400 Liter Absinth nimmt man in Kilogrammen: Wermuthkraut 12, Melissenkraut 8, Anissamen 18, Sternanis 3, Fenchelsamen 8, Koriander 4. 2. Durch *Mischung ätherischer Oele*: Für 200 Liter nimmt man in Grammen: Absinthöl 80, Melissenöl 20, Anisöl 200, Sternanisöl 100, Fenchelöl 60, Korianderöl 5, Römisches Kamillenöl 4. Die ätherischen Oele giebt man in 70 Liter 90%igen Spiritus, welchem man dann 30 Liter destillirtes Wasser und die bekannte grüne Farbe zusetzt. Dieser Absinth ist der stärkste und empfiehlt es sich, für unsere Verhältnisse nur gerade die Hälfte der ätherischen Oele zu nehmen. In Deutschland macht man den Absinth gewöhnlich schwächer und verwendet dazu meist die fertigen Oelmischungen oder Essenzen, wie man solche aus den Fabriken bezieht. — Ein in Frankreich sehr beliebter „*Crème d'absinthe*“ wird wie folgt dargestellt: Wermuthkraut 500, Anissamen 250, Sternanis 125, Fenchel 40, Koriander 40, Zimtrinde 10 werden 8 Tage in 5 Liter 90%igem Spiritus in der Wärme digerirt, alsdann durch einen

[1]) Pharm. Ztg. 1890, 35, 435.
[2]) Durch Apoth.-Ztg. 1890, V, 142.

Beutel gegossen und mit 3 Liter destillirtem Wasser, in welchem man 4 kg Raffinadzucker gelöst, versetzt. Farbe ebenfalls grün. — Eine Vorschrift zu einer Absinthöllösung nach französischer Art ist die folgende: Wermuthöl 50, Melissenöl 10, Sternanisöl 50, Anisöl, russisch, 50, Fenchelöl 10, Pomeranzenblüthenöl 2, Veilchenwurzel-Tinctur absol. 100. — *Absinth-Essenz* nach französischem Geschmack stellt man her wie folgt: Wermuthkraut 100, Anissamen 100, Sternanis 50, Koriander 50, Fenchelsamen 50, Zimtrinde 5, Veilchenwurzel 5, Majorankraut 5, wird alles möglichst zerkleinert und mit 12 Liter 60 %igem Spiritus 8 bis 14 Tage ausgezogen, alsdann abgegossen und filtrirt.

Apothekerbitter [1]). I. Spir. dilut. 180, Tinct. Gentianae 10—15, Tinct. aromat. 10, Sir. spl. 30, Aether. acet. gtt. X—XX, Aq. Amygd. am. 10. — II. Cortic. Aurantii 30, Rhiz. Calami conc. 4, Rad. Gentianae 2, Herb. Centaur. min. 5, Cortic. Cinnam. Cassiae, Fruct. Cardamom. min. ana 2, Fruct. Myrtilor. contus. 20, Spirit. et Aquae ana 1 kg, digere per diem, exprime et solve Sacchar. albi 375.

Angostura-Bitter [2]). I. Cort. chin. fusc. 250,0, Rad. gentian. 40,0, Rad. galang. 150,0, Flor. cassiae 150,0, Cort. aurant. 250.0, Cass. cinnam. 150,0, Cardam. min. 60,0, Caryophyll. 10,0, Lign. santal. 150,0, Cort. angostur. 500,0. Digere cum Spiritus dil. 17 kg, Rum 17 kg, adde Sir. sacch. 4½ kg, Spir asperul. 150,0. — II. Caryophyll. aromatic., Rad. Angelicae, Rad. Zingiberis ana 3, Rad. Galangae, Gentianae, Zedoariae ana 15, Cardamom. min. Cort. Cinnamom. Ceylan. ana 20, Cort. Aurantii amar. 25, Fabae Tonko, Lign. Santalin. rubr. ana 80, Cort. Chinae fusc. 100, Spiritus von 60 % 5000. Man digerire 15 Tage und setze der Kolatur Sacchari tosti 200, Vini malacensis 500 zu.

Magbitter of Boonekamp [3]). I. Fruct. Aur. immat. 90,0, Cort. Fruct. Aur. 30,0, Rad. Gent. 60,0, Rhizom. curcum. 15,0, Cort. Cinnam. 22,5, Caryophyll. 15,0, Rad. Rhei 8,0, contunde et digere cum Spiritus 90 % 750,0, Aq. dest. 1625,0 adde Ol. Anisi stell. gtt. 90, atque solve in colatura postquam filtraveris, Sacch. alb. 250,0. (Vorschrift nach H. Möller.) — II. 150 Süssholz, 150 Sternanis, 100 Manna, 80 Schlangenwurzel, 25 Zittwerwurzel, 15 Saffran, 100 Theriac s. opii, 80 Lärchenschwamm, 100 Rhabarber, 75 Pockholz, 30 Angelikawurzel, 75 Bertramwurz., 75 Curaçaoschaalen, 15 Enzianwurzel, 20 Nelken, 450 Johannisbrot, 100 Cardamomen auf 30 Liter 45 % Sprit maceriren und dekanthiren, nicht filtriren. (Vorschrift von W. Stakemann.) — III. Rad. Calami, Pimpinellae, Gentianae, Galangae, Liquiritiae je 120,0, Herb. Menth. pip. 120,0, Croci 3,75, Colocynthid. 22,5, diger. c. Spir. Gallic. 7500,0. Der Kolatur von 7000,0 g setze hinzu: Succi Sambuci 400,0, filtrire und füge Aeth. acet. 8,0 hinzu.

Dr. Bergelt's *Magenbitter* [4]). Cort. aurant. s. parench. 250 g, Bacc. myrtillorum 250 g, Rad. Gentian. 25 g, Granae paradisi 15 g, Nuc. moschat. 15 g, Cardamom. min. 20 g, Caryophyll. 25 g, Rad. galangae 20 g, Flor. cassiae 60 g mit 24 Liter Spiritus 90 % Tr. und 3 Liter Wasser erschöpfend extrahirt, 15 kg Zucker und soviel Wasser, dass das Gesammtergebniss 56 Liter beträgt. Farbe mit etwas Zuckercouleur.

Dr. Mampe's *Magenbitter* [5]). I. Zu 250 Quart 50 %igem Dr. Mampe's Magenbitter werden vorerst gestossen und dann warm digerirt mit 70 %igem Spiritus: 5 Pfd. Enzianwurzeln, 5 Pfd. Galgantwurzeln, 5 Pfd. Cassia lignea, 5 Pfd. Pomeranzenschalen, 3 Pfd. Nelken, 10 Pfd. kl. getrockn. Pomeranzen, 7½ Pfd. Cardobenediktenkraut. — II. Cort. cinnam. cass., Cort. aurant. expulp., Herb. cardui benedict., Rad. galangae, Rad. gentianae ana 15,0,

---

1) Pharm. Ztg. 1890, 35, 387.
2) Pharm. Ztg. 1889, p. 349.
3) Pharm. Ztg. 1889, p. 716.
4) Pharm. Ztg. 1890, 35, 244.
5) Pharm. Ztg. 1890, 35, 309 u. 325.

Fruct. aurant. immat. 30,0, Caryophyll. 7,5, Spiritus 787,5, Aq. dest. 411,5, Macera.

Chartreuse-Liqueur nach Krätzer[1]). Melisse (frisch) 500, Koriander 250, Angelika-Samen 125, Ysop-Kraut 125, Wermuth 125, Angelika-Wurzel 30, Macis-Blüthen 20, Arnika-Blüthen 15, Kardamomen 15, Zeylon-Zimt 15, Nelken 15. Vorstehende Materialien digerirt man einen Tag hindurch mit 36 Liter 95 %igem Weingeist und 20 Liter Wasser, destillirt dann ab und setzt dem Destillate einen Sirup aus 25 kg feinster Raffinade, 2 Liter besten Cognac, 25 g gelöste Citronensäure und schliesslich das an 100 Liter fehlende Quantum Wasser hinzu. Mittelst Safran-Tinktur ertheilt man dem Chartreuse-Liqueur die schöne goldgelbe, mit Chlorophyll die grüne Farbe.

Curaçaoliqueur[2]). I. 2500 g Cort. Curaçao, 1500 g Apfelsinenschalen, 30 Liter feinsten Weinsprit 96 %igen. II. 80 g Macis, 85 g Nelken, 25 g Tonkabohnen, 5 Liter Weinsprit. — I. u. II. lässt man jedes für sich 3 Wochen maceriren. Darauf giesst man den Extractsprit 1 mit den Schalen und die 5 Liter Extractsprit 2, welche aber vorher kolirt sind, auf die Blase, setzt 18 Liter Wasser zu und destillirt 28 Liter ab (Curaçaogeist). Nun bereitet man sich noch folgende Extracte: a) Curaçaobitterextract, bereitet aus 1 kg ff. Curaçaoschalen, welche mit 6 Liter 60 %igem Weinsprit 3—4 Wochen digerirt werden. b) Himbeergeist: 30 Liter Succ. Rubi Idaei werden mit 30 Liter Weinsprit destillirt = 35 Liter Destillat. c) Vanillegeist: 20 g Vanille, 1 Liter 65 %igen Weinsprit. d) 5 Liter extraf. Cognac oder Rum. e) 1 Liter Aq. flor. aur. triplex. — Die Zusammensetzung ist also folgende: 28 Liter Curaçaogeist, 6 Liter Curaçaobitterextract, 5 Liter Himbeergeist, 1 Liter Vanilleextract, 5 Liter Cognac, 1 Liter Aq. flor. aur. triplex, 4 Liter ff. Weinsprit, 50 Liter Zuckersirup mit 90 Pfd. Zucker, 1 Liter Wasser.

Chinaliqueur. Zur Bereitung desselben giebt J. Rolffs[3]) folgende Vorschrift: 60 Th. Cortex Chinae, 35 Th. Cortex Aurantii, 15 Th. Cortex Curaçao, 10 Th. Cortex Cinnamomi, 18 Th. Radix Gentianae, $^1/_{10}$ Th. Caryophylli, $^1/_{10}$ Th. Cardamomen werden mit 225 Theilen Weisswein (milder guter Moselwein) und 350 Theilen 96 %igen Spiritus übergossen; dann giebt man eine durch minutenlanges Kochen von 300 Theilen Krystallzucker und 150 Theilen Wasser erhaltene und wieder erkaltete Zuckerlösung hinzu, lässt 2 Tage stehen und bringt nun ohne zu coliren und zu pressen, auf ein Filter. Ein so hergestellter Chinaliqueur ist schön von Farbe, riecht aromatisch und hat einen angenehm bitteren Geschmack. Macerirt man die auf dem Filter verbleibenden Species mit verdünntem Spiritus (1 Spiritus und 2 Wasser), versüsst die erhaltene Tinctur mit etwas Zucker und färbt mit Zuckercouleur nach, so erzielt man noch einen ganz angenehm schmeckenden Chinaschnaps.

Tinten. Zur *Conservirung von Tinten* genügen nach H. Hager[4]) auf 100 g Zusatz von 5—6 Tropfen Schwefelkohlenstoff oder 8 Tropfen Chloroform.

Eisengallustinte[5]). I. 250,0 gestossene Galläpfel, 90,0 Gummi arabicum, 50,0 weissen Farin, $8^1/_2$ Liter Regenwasser. Man rührt öfters um bis Alles gelöst ist und setzt darauf 75,0 Liquor Ferri acetici zu, hierauf lässt man die Flüssigkeit an einem warmen Orte in einem offenen Gefässe 4 Wochen stehen, auch setzt man etwas Carbolsäure zu, um das Schimmeln zu verhüten. — II. 2 kg geraspeltes Campecheholz und 1 kg gestossene beste Galläpfel übergiesse man mit 40 Liter Regenwasser und koche während 2 Stunden, das verdampfte Wasser wird ergänzt. Die erkaltete Flüssigkeit seihe man durch und löse 2 kg Ferrum sulf. auf, füge dann 180,0 Ferrum sesquichlor. zu und rühre öfter um. Nachdem die Tinte während der Nacht

---

1) Prag. Rundsch. 1889, p. 177.
2) Pharm. Ztg. 1889, p. 716.
3) Pharm. Zeit. 1889, p. 166.
4) Pharm. Ztg. 1890, 35, 77.
5) Pharm. Ztg. 1890, 35, 292.

dem Luftzutritt exponirt, setze man 60,0 Essigsäure zu. Sollte zu viel freie Säure in der Tinte vorherrschend sein, so setze man 90,0 Salmiakgeist zu. Um das Schimmeln zu vermeiden, setze man 10,0 Kali hypermangan. zu und 560,0 Gummi oder Dextrin in Wasser gelöst.

Zur *Entfernung von Tintenflecken* empfiehlt Stockmeier[1]) dieselben mit Wasserstoffsuperoxyd, dem etwas Salmiakgeist zugesetzt wurde, wiederholt zu betupfen und alsdann am Lichte eintrocknen zu lassen.

Unauslöschliche Tinte[2]). Argent. nitric. 12,5, Liq. Ammon. caust. 25,0, Mucil. Gumm. arab. 37,5, Natr. carb. cryst. 17,5, Aq. dest. 12,5. Die Salze löst man zunächst einzeln (Argent. nitr. in Liq. Ammon. caust. und Natr. carb. in Aq. fervida), schüttet darauf sämmtliche Ingredienzien zusammen und setzt die Mischung einige Stunden dem Sonnenlichte aus, bis dieselbe eine braungraue Farbe angenommen hat.

Chemische Tinte zum Zeichnen von Leinenzeug[3]). Ein verbessertes (?) Verfahren, Zeichentinte anzufertigen, lässt sich dadurch erreichen, dass man gleiche Gewichtstheile Argentum nitricum und Cadmium sulfuricum, etwa 2,0 von jedem, in 20,0 destillirtem Wasser löst, dazu 0,5 Ammon. carb. pur., 0,5 Indigocarmin und 3,0 Gummi arabicum beifügt, die Mischung gut durchschüttelt und in Hyalith-Gläsern aufbewahrt. Man grundirt die zu zeichnende Wäsche am besten mit dicker Amylumlösung und zeichnet nach dem Austrocknen derselben.

Blaue Tinte nach G. Gruber[4]): Coerul. parisiens. 3, Acid. oxalic. puriss. 1, Aqua destill. 140, Gummi arab. seu Dextrin 10, Solve.

Indische Tinte bereitet man nach Piffard[5]), indem man einen Ueberschuss von Kampher mit concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden stehen lässt, dann erhitzt, wobei die anfänglich rothbraune gelatinöse Masse unter Abgabe von schwefliger Säure tief schwarz wird. Der Ueberschuss an Kampher und Säure wird durch Erhitzen verjagt, wobei dann ein schwarzer, in Wasser löslicher Farbstoff zurückbleibt. Die Lösung hält sich unbegrenzte Zeit, ohne dass ein Sediment entsteht.

Als *Tinte zum Schreiben auf Weissblech* wird *Liquor Stibii chlorati* empfohlen[6]). Das Zinnblech wird mit verd. Schwefelsäure blank geputzt, man schreibt dann mit einer Stahlfeder wie auf Papier und erhält sofort eine schwarze Schrift, die trocken geworden sich jahrelang unverändert hält. Eins. benutzt für Rosen, Obstbäume u. s. w. schon seit 10 Jahren solche Etiquetten. Mit verd. Schwefelsäure und Sand lässt sich die Schrift auch wieder entfernen und die Etiquette lässt sich aufs Neue benutzen.

Um *in Glas eingeätzte Schrift sichtbarer zu machen*, reibt man sie entweder mit Druckerschwärze oder mit Bleiweiss, welches in Leinölfirniss abgerieben ist, ein. Von beiden bleibt nach dem Abwischen mit einem trockenen Tuche so viel in der geätzten und dadurch rauhen Schrift zurück, um die Aetzstelle besser sichtbar zu machen[7]).

Sympathetische Tinten. Der British and Colonial Druggist[8]) veröffentlicht in einer Tabelle eine Zusammenstellung der Substanzen, welche in wässeriger Lösung die sogenannten „Sympathetischen Tinten" darstellen und die Agentien, welche die Tinte sichtbar machen. Die ersten 3 Stoffe werden für die zweckmässigsten gehalten, da beim Erkalten die Farbe wieder verschwindet.

---

1) Durch Apoth.-Ztg. 1890, V, 121.
2) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 497.
3) Durch Apoth.-Ztg. 1890, V, 375.
4) Pharm. Ztg. 1889, p. 377.
5) Pharm. Journ. and Transact. 1889, No. 971.
6) Pharm. Ztg. 1890, 35, 292.
7) Pharm. Ztg. 1890, 35, 121.
8) Pharm. Ztg. 1890, 35.

Zum Schreiben	Zum Hervorbringen der Schriftzüge
Kobaltchlorid	Hitze
Kobaltacetat und etwas Salpeter	Hitze
Kobaltchlorid und Nickelchlorid gemischt	Hitze
Salpetersäure	Hitze
Schwefelsäure	Hitze
Chlornatrium	Hitze
Salpeter	Hitze
Kupfersulfat und Ammoniumchlorid	Hitze
Silbernitrat	Sonnenlicht
Goldtrichlorid	Sonnenlicht
Eisensulfat	Galläpfelinfus oder Kaliumeisencyanür
Kupfersulfat	Kaliumeisencyanür
Bleiessig	H_2S
Quecksilbernitrat	H_2S
Stärkewasser	Jodtinctur oder Joddämpfe
Kobaltnitrat	Oxalsäure
Fowler'sche Lösung	Kupfernitrat
Natronlauge oder Natroncarbonat	Phenolphtaleïn.

Als *neue sympathetische Tinte* wird die Oxalomolybdänsäure, $C_2H_2O_4 . MoO_3 . H_2O$ empfohlen [1]), dieselbe wird nach Péchard erhalten durch Sättigen einer heissen Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure. Die Säure bildet Salze, ist löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Salpetersäure. Im Sonnenlicht wird die Lösung blau, schreibt man daher auf Papier, so erscheinen die Schriftzüge zunächst farblos und erscheinen erst, wenn das Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, mit blauer Farbe.

Analyse einer Hektographenmasse von Ad. Jolles [2]). Eine vom Verfasser untersuchte Hektographenmasse, welche sich dadurch auszeichnet, dass 150 scharfe Kopien hergestellt werden können und die Masse nicht umgegossen zu werden braucht, hatte folgende Zusammensetzung: Leim (wasserfrei) 9,12 %, Glycerin 59,17 %, Aschenrückstand 0,61 %, Wasser 31,10 %, zusammen 100,00 %. Diese Masse lässt sich nach folgender Vorschrift herstellen: Man lässt 11 kg Leim (Gelatine oder ähnliche gute Leimsorten) einige Stunden mit 24 kg Wasser quellen. Hierauf lässt man die Masse auf einem Ofen zergehen und setzt, sobald die Masse vollständig geschmolzen und gleichartig ist, 65 kg Glycerin (28 gradiges) hinzu. Nach erfolgter guter Mischung der ganzen Lösung kann man die Masse in die Formen giessen. Es ist darauf zu achten, dass die fertige Masse keine Luftblasen enthalte, die namentlich bei zu heftigem Umrühren der Lösung eintreten können. In den Formen muss die Masse 24 Stunden ruhig zum Erstarren stehen, ehe sie zur Verwendung gelangt.

---

[1]) Durch Centralh. 1889, p. 485.
[2]) Pharm. Post 1890, 23, 257.

IV. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

C. Bischoff*) berichtet über die *Nahrungsmittelcontrolle in Berlin* und über die Organisation der *Nahrungsmittelpolizei* daselbst. Im Verlaufe von 10 Jahren sind mehr als 40000 Proben von Nahrungs- und Genussmitteln untersucht. Speciell erwähnt werden folgende Fälle: Unter *Teigwaren* wurde als Farbe nicht selten *Dinitrokresol* und *Martiusgelb*, niemals *Pikrinsäure* beobachtet. Bei *gebranntem Kaffee* wurden ganze Körner von gebranntem Mais und Lupinen gefunden, vielfach besteht der Gebrauch, Kaffee nur schwach zu brennen und mit Glasur von Caramel zu überziehen. Der billige Santoskaffee ist schlechte Waare; vielfach wurde auch Havariekaffee angetroffen, welcher im gebrannten Zustand keinen Glanz annimmt, eher Kohlenstückchen gleicht und beim Brennen Trimethylamingeruch entwickelt. *Thee* mit fremden Blättern ist selten angetroffen. Augenblicklich kommen im Berliner Handel *Cichorien* vor, welche bei mittlerem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 15 % höchstens 10 % Asche enthalten, während früher 20 % Asche gefunden wurden. Die *Umhüllungen von Cichorien* enthielten früher Bleifarben, jetzt nur organische Farben. *Scheibenäpfel* enthielten bis 0,1 % Zink. Aeusserst häufig wurde *Pfeffer* verfälscht gefunden. B. concedirt für *schwarzen Pfeffer* einen Aschengehalt von 9 %, für *weissen* 4—5 %. *Zimt* wird mit Zuckerkistenholz (Cedrela oderata) oder Ocker gefälscht. B. giebt ein Recept an, wonach aus Gerstenmehl, Maismehl, Chromroth und Eisenocker, mit Zimtöl parfümirt, *gemahlener Zimt* dargestellt wird. Bei *Piment* waren Verfälschungen mit Nelkenstielen nicht selten; für *Muskatblüthe* wird als Zusatz die wilde Macisblüthe benutzt. *Safran* war häufig gefälscht. *Provenceröl* kommt schon aus Frankreich mit Sesam-, Erdnuss- und Mohnöl gefälscht zu uns.

Niederstadt**) berichtet über *Fälschungen in Deutschland*. Sogenannter *Tiptop Tablet Tea*, gepresstes Theepulver, aus London

---

*) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege 22, 395—417.
**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 34.

eingeführt, war verunreinigt. *Butter* war mit mehr als 50 % Margarine verfälscht, galizische Proben waren wegen Rancidität und künstlicher Färbung zu beanstanden. *Bier,* das sich innerhalb von 8 Tagen trübte, war mit Malzextract und fremden Farbstoffen versetzt worden.

Mansfeld *) berichtet betreff *Fälschungen in Oesterreich-Ungarn,* dass von 229 von ihm untersuchten Proben der verschiedensten Nahrungs- und Genussmittel 73 d. h. 32 % verfälscht befunden sind, darunter *Bier* mit fremdem Bitterstoff, ein *Brot* war hauptsächlich zusammengesetzt aus Baumrinde, Holz und Spelzen. Von *Butter, Schmalz* und *Fetten* waren 13 verfälscht: *Butter* mit Orlean gefärbt, *Talg* mit Margarine gefälscht. *Baumwollsamen-Oel* in *Schmalz* wurde nicht gefunden. *Himbeersaft* war mit Theerfarbstoff gefärbt. 9 *Gewürzproben* waren gefälscht, darunter *Pfeffer* mit 8 bis 14 % Asche, welche Cerealien, Eicheln und gepulvertes Brot enthielten. *Zimt* war mit 4 % Eisenocker gefärbt; *Piment* mit Mais- u. Eichelmehl versetzt; 1 *Safranprobe* enthielt Farbstoff. In drei Proben *Presshefe* wurden bis 50 % Kartoffelstärke gefunden. *Havariekaffee* war künstlich gefärbt, *„Nährkaffee“* bestand aus gemahlenen Cichorien und Eicheln, Feigenkaffee war mit Rübe, Eichelmehl und gemahlenen Pflaumenkernen versetzt. Verschiedene Mehlsorten waren mutterkorn- und schimmelhaltig. Von *Milch* hatten 3 Proben schlechten Geschmack erhalten durch Unsauberkeit im Stall, 1 Probe war mit Wasser gestreckt. 2 Proben *Wachs* enthielten Paraffin und Stearin, eine Probe Ceresin. *Weine* waren gefärbt, ein *Süsswein* war Kunstproduct, eine Probe enthielt zu viel Alkohol und Schwefelsäure und 1 Probe Zinn.

M. Mansfeld **) berichtet über weitere *Fälschungen in Oesterreich: Milch* war mit Wasser gestreckt, abgerahmt, zinn- und zinkhaltig, von unangenehmem Geschmack infolge Gerinnens; *Olivenöl* war mit Sesam- und Rüböl verfälscht; *Thran* enthielt Mineralöl, *Formöl* für Konditoren bestand lediglich aus Vaseline. *Wachs* war durch Stearinsäure und Paraffin verfälscht. *Wein* enthielt zugesetzten Alkohol oder Wasser oder Beides und Schwefeldioxid bis 100 mg im Liter. Ferner wurden fremde Pflanzenfarbstoffe, zu viel Säure, Bacterien und Zinn ermittelt. *Zuckerwaaren* enthielten verbotene Anilinfarbstoffe. *Schuhwichse* enthielt 5,5 % Schwefelsäure; Pfeifenrohre Antimon und Arsen. *Trinkwasser* gab vielfach zur Verwerfung Anlass.

de Molinari ***) berichtet über *Fälschungen in Belgien:* 3 *Liköre* waren mit Fuchsin gefärbt, 5 *Senfmehlproben* mit Mehl versetzt, *Bayrisches Bier* enthielt Salicylsäure, *gemahlener Kaffee*

---

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1889, 3, 202; 1890, 4, 40.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 58.

***) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 208.

viel Cichorien, ausserdem kam *stark abgerahmte Milch* vor; 7 *Butterproben* enthielten Margarine. Die Hehner'sche Zahl reiner Butter variierte zwischen 86,75 u. 87,95 und betrug im Mittel 87,57; 1885 dagegen 87,28; 1886 87,37; 1887 87,06.

J. Wauters*) berichtet über *Fälschungen in Belgien*. 7 von 19 Proben *Butter* enthielten 20—90 % Margarine, eingemachte *Gurken* wenig Kupfer, *Branntwein* sehr viel Wasser. Von 5 Proben *Olivenöl* war 1 mit Baumwollsamenöl verfälscht, von 17 Proben *Milch* 5 mit 15 u. 20 % Wasser versetzt. In 2 von 8 Proben *Pfeffer* waren Schwarzkümmel oder Olivenkernpulver, 2 *Fruchtsirupe* erwiesen sich als Kunstproducte. Genotte fand in einer Probe *Pfefferpulver* erhebliche Mengen Graphit und Kartoffelstärke.

Auch Jules v. den Berghe**) berichtet über *Fälschungen in Belgien: Cichorien* waren vielfach mit erdigen Substanzen verfälscht; *Butter* mit 35,35—39 % fremdem Fett; *schwarzer Pfeffer* mit mineralischen Substanzen; *Weinessig* mit Wasser und dann wieder mit Essigsäure versetzt. Fadenartige Gebilde in organischen Stoffen, welche gelösten Zucker enthielten, konnten auf schleimige Gährung zurückgeführt werden, welche der Bacillus viscosus bewirkt. *Weisswein* war mit Rohrzucker versetzt. Als Verunreinigung und Verfälschung von *Leinkuchen* fand B. eine sehr grosse Anzahl verschiedenster Pflanzen- und Mineralstoffe, darunter Senfsamen und Ricinus, die als direct schädliche Stoffe anzusehen sind.

Coster, Hoorn u. Mazure***) berichten über *Fälschungen in Holland: Mehl* wurde wegen Gegenwart von Milben beanstandet, *Brot* wegen Alaungehalts und andermal wegen Gegenwart von Glassplittern. *Kokoskuchen* enthielt ausser Weizenmehl und Zucker 14,33 % Kokosöl und 0,61 % Asche. *Mandelkuchen* enthielten ausser Weizenmehl, Zucker und gestossenen Mandeln 22,16 % Mandelöl. Saccharin war in keiner Probe nachzuweisen. *Backpulver* bestand aus unreinem Natriumbicarbonat, das Schwefelsäure und Kalk enthielt. *Schwarzer Pfeffer* war mit Sand, Reismehl, Pfefferschaalen und Kaffeebohnenschaalen zum Theil sehr stark verfälscht. *Safran* war gefälscht. *Anis* enthielt Früchte von Eschinochlea und Setaria. *Thee* enthielt in einer Probe verkohlte Blätter, Holzkohle und Bleistückchen. Ein gefälschter *Lakritzensaft* war ein Gemisch von weissem Sirup, Roggenmehl, Thierkohle, mit Anis parfümiert. *Chocoladentabletten* enthielten Arrowroot. Getrocknete amerikanische *Aepfel* enthielten Zinn. *Essiggurken* enthielten Kupfer. *Portulakgemüse* enthielt Zinn und Spuren Kupfer. *Vanille-, Citronen-, Apfelsinen- und Himbeergelée*

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 185.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 3—6.

***) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 7.

in fester Form, ein neuer Handelsartikel, bestand im Wesentlichen aus Gelatine, Zucker und Citronensäure mit äther. Oelen oder Parfüm, Salicylsäure zur Conservirung. Bouillonkapseln enthielten 10,76 % Wasser, 53,7 % Asche (wovon 50,26 % Kochsalz) und nur 2,28 % Stickstoff.

Des Weiteren berichten Coster, Hoorn und Mazure*) über *Fälschungen in Holland.*

A. J. Naïdénovitch und Ch. Karastojanaw**) berichten über *Fälschungen in Bulgarien: Culmbacher Bier* enthielt Salicylsäure; *Sirup* war mit Tropäolin OO gelb, mit Ponceau R roth gefärbt; *Pfeffer* erwies sich als mehlhaltig und *Kümmel* als mit Sand gemengt.

G. Dragendorff***) berichtet über *Fälschungen in Russland.* 47 von 159 *Milchproben* waren abgerahmt; *Butterfälschungen* wurden nicht beobachtet. D. ist gegen Aufstellung von unteren Grenzzahlen für die *Reichert-Meissl'schen Zahlen.* 7 Proben *Thee* enthielten fremde oder ausgezogene Blätter, 16 waren gröblich mit Blättern von Epilobium angustifolium und anderen Blättern, mit erdigen Substanzen, Pflanzenextracten oder Sand verfälscht.

Ch. E. Cassal †) berichtet über *Fälschungen in England.* 32 Proben *Milch* wurden wegen zu geringen Fettgehaltes beanstandet, von 48 Proben waren 3 verfälscht; von *schwarzem Pfeffer* waren von 22 Proben 8 gefälscht und lieferten 7,5—18,25 % Asche, von *weissem Pfeffer* waren von 9 Proben 4 gefälscht mit Stärke und Sand. In 2 von 13 *Theeproben* wurden extrahirte Blätter, in einer *Cacaoprobe* 25 % Mehl und 20 % Rohrzucker aufgefunden, 3 von 6 Proben *spirituöser Getränke* waren mit Wasser gestreckt. Eine Probe *Cremor tartari* enthielt 9,46 % Calciumtartrat, *Effervescent Citrate of Magnesia* erwies sich als ein Geheimmittel und Gemisch verschiedener Stoffe. Von 22 Proben *Schmalz* waren 4 verfälscht, 2 enthielten 20 % Baumwollsamenöl, ausserdem Talg und 1½ % Wasser, die dritte enthielt 30 % Talg und die vierte 1,5 % membranöse und leimgebende Substanzen.

S. W. Abbott †) berichtet über *Fälschungen in den Vereinigten Staaten N.-A.* Von 564 untersuchten Proben waren verfälscht: *Milch* 131 Proben, *Butter* 12, *Gewürze* 16, *Weinstein* 2, *Platanensirup* 7, *Platanenzucker* 7, *Melasse* 15, *Weinessig* 4, *Kaffee, Drogen* 3.

In einer weiteren Mittheilung von *Fälschungen in den Vereinigten Staaten* macht Abbott ††) noch besonders auf die *Boston*

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 21.

**) Ebendaselbst.

***) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 208.

†) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 183.

††) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 6.

Baking-Powder-Company aufmerksam, welche Senf in den Handel bringt, der mit 25 % Terra alba verfälscht ist. *Japanischer Pfeffer* von Cennecticut-Spice-Mills, Hartford, war fast ganz frei von Pfeffer.

G. Ambühl *) berichtet über *Fälschungen in St. Gallen: Spanische Weine* werden nur zugelassen, wenn der Gehalt an schwefelsaurem Kalk 2 g pro Liter nicht übersteigt. *Medicinalweine* sollen ungegypst sein. *Italienischer Wein* enthielt abnorme Mengen Essigsäure. Ein *Mittel* gegen *Epilepsie* war aus Bromkali und Tinct. Chinae, Tinct. Valer. und Ferri pomati zusammengesetzt. *Milch* enthielt Zusatz von 5 – 35 % Wasser. Minderwerthige *Butter* war von guter umhüllt. Fälschungen von Butter mit Margarine wurden sehr oft beobachtet. *Schweinefett* enthielt Cottonöl. *Wurst* enthielt bis 4,6 % Mehl.

Nach einem von E. Harnack **) abgegebenen Obergutachten ist *Limonade* eine Lösung von geringer Menge Säure in Wasser mit Zusatz eines Fruchtsaftes. Die Säure kann aus natürlichen Pflanzensäften stammen, kann aber auch durch künstliche unschädliche Säuren ersetzt werden, der Fruchtsaft darf aber nicht durch Kunstproducte ersetzt werden.

Gummicrême, Schaumentwickler von Schweissinger ***). Das Präparat ist dazu bestimmt, Fruchtlimonaden und Brauselimonaden nach dem Oeffnen der Flasche einen schönen Schaum zu geben, welcher sich einige Zeit auf der Limonade hält. Der Schaumentwickler stellt eine bräunliche, nach Rosenöl riechende alkoholische Tinctur von schwach saurer Reaction und anfangs etwas süsslichem, später ekelhaftem, im Schlunde kratzendem Geschmacke dar. Der Verdampfungsrückstand betrug 2,85 %, der indess weder Gummi noch ähnliche Körper enthielt; auch mineralische Salze waren nicht nachzuweisen. Nach dem Ausziehen mit heissem Alkohol wurde ein Körper erhalten, der sich durch seine Fähigkeit, mit Wasser ausserordentlich zu schäumen, als Saponin erwies. Der vermeintliche Gummicrême ist also eine Tinctur aus Seifenwurzel oder Quillayarinde. Nach dem Verjagen der Kohlensäure und Eindampfen der Limonade giebt ein saponinhaltiger Sirup beim Schütteln mit Wasser oder Weingeist einen sehr starken Schaum, woran der Zusatz leicht zu erkennen ist. E. Geissler ***) bemerkt hierzu, dass derartige Mittel zur Erzielung gewisser Eigenschaften viel in der Kleintechnik gebraucht werden. So war eine Probe amerikanischen Whiskys, um ein gutes Perlen der Flüssigkeit beim Einschenken zu erzielen, mit einer Ammoniakseife (aus Oelsäure und Ammoniak bereitet) versetzt. Ebenso wird Schwefelsäure in geringer Menge gebraucht, um alkoholische Flüssigkeiten perlen zu machen und so einen

---

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 65.

**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 399.

***) Pharm. Centralh. 1890, 11, 177.

höheren Alkoholgehalt vorzutäuschen, nicht, wie häufig geglaubt wird, um den Branntwein schärfer zu machen.

Analyse einiger Conserven und Präparate von A. Stift*). Im Anschluss an frühere Analysen hat der Verfasser eine weitere Reihe von Conserven einer eingehenden Untersuchung unterzogen und fordert zu möglichst zahlreicher Veröffentlichung von Analysen dieser Producte auf, um Durchschnitts- oder Grenzzahlen zu erhalten. Bezüglich der bei der Untersuchung angewandten Methoden sei bemerkt, dass der Stickstoff durchweg nach Kjeldahl und der Eiweissstickstoff nach A. Stutzer mittels Kupferoxydhydrat bestimmt wurde. Durch Multiplication mit dem Factor 6,25 wurde der Gehalt von Rohproteïn bezw. Eiweiss erhalten. Die Bestimmungen des verdaulichen Stickstoffs wurden sowohl nach älteren wie auch nach den neueren Angaben von A. Stutzer**) ausgeführt mit gleich gutem Resultate. Die Bestimmung der Rohfaser geschah nach der Wehndermethode. Die Stärke wurde im Soxhlet'schen Dampftopf bei 7 Atmosphären verflüssigt, von der Rohfaser abfiltrirt, in Dextrose überführt und diese dann gewichtsanalytisch nach Allihn bestimmt. Die Resultate sind in beistehender Tabelle geordnet. Die Suppenconserven zeichnen sich durch einen sehr hohen Aschengehalt aus, der durch NaCl bedingt ist; so enthalten: Erbsensuppe = 12,59 % NaCl, Erbswurst = 10,06 % NaCl, Körbelsuppe = 16,34 % NaCl, Tapioca-Juliennesuppe = 10,01 % NaCl, Tapiocasuppe = 14,93 % NaCl. Kartoffelsuppe = 12,21 % NaCl, Grünkornsuppe = 15,48 % NaCl, Chigersuppe = 15,52 % NaCl. Die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz ist im allgemeinen eine hohe. Geringer ist sie nur bei den Tapiocapräparaten und am tiefsten bei Tapioca naturel. Zum Schluss theilt der Verfasser noch die Analyse des „Sitos billato", eines in Italien sehr beliebten Volksnahrungsmittels, mit; es ist ein enthülster Weizen, der statt Nudelteig oder Reis als Suppeneinlage verwendet wird. Die Analyse gab folgende Zahlen: Wasser = 11,58 %, Trockensubstanz = 88,42 %, Rohproteïn = 13,00 %, Eiweiss = 10,69 %, nichteiweissartige N-Substanz = 2,31 %, Fett = 0,60 %, Stärke = 72,40 %, Rohfaser = 0,25 %, Asche = 1,90 %, von 100 Theilen N sind verdaulich = 90,38 %.

(Hier folgt Tabelle auf S. 573.)

Anwendung von Thierkohle bei der Bestimmung des Fettes (Aetherextractes) in Futterstoffen von H. J. Patterson***). Das Aetherextract, wie es behufs Fettbestimmung in Futtermitteln zur Wägung gebracht wird, enthält eine Menge Verunreinigungen, von denen es durch Filtration durch Thierkohle wenigstens theilweise befreit werden kann. Verfasser bringt zunächst in den

*) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1890, 4, 217.
**) Landw. Versuchsst. 1889, 36, 321.
***) Amer. Chem. Journ. 1890, 12, 261.

Conserven von Knorr	Wasser	Trockensubstanz	Rohprotein	Eiweiss	Nicht eiweissart. N-Substanz	Fett	Stärke	Rohfaser	Asche	In verdünnt. HCl unlösl. Asche	Von 100 Th. N sind verdaulich
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Erbsensuppe mit Liebig's Fleischextract	7,30	92,70	19,63	15,25	4,38	17,98	40,00	0,95	13,35	0,06	91,08
Erbswurst	7,09	92,91	19,81	17,06	2,75	16,97	50,18	0,78	12,21	0,17	93,06
Körbelsuppe	8,15	91,85	10,00	6,19	3,81	11,84	50,73	0,57	17,84	0,07	80,56
Tapioca-Juliennesuppe mit Liebig's Fleischextract	9,87	90,13	4,94	2,19	2,75	13,69	61,67	0,61	12,23	0,05	78,48
Tapiocasuppe mit Knorr's Bouillonextract	12,68	87,32	7,00	1,56	5,44	7,43	54,05	0,07	17,86	0,03	79,46
Kartoffelsuppe mit Liebig's Fleischextract	10,87	89,13	8,56	5,00	3,56	11,53	53,14	0,73	14,40	0,06	83,21
Grünkornsuppe mit Liebig's Fleischextract	7,80	92,20	9,00	6,57	2,43	16,40	48,63	0,55	16,78	0,04	88,19
Gekochtes grünes Erbsenmehl	10,48	89,52	26,44	22,44	4,00	1,41	57,04	1,11	2,67	0,05	95,27
Leguminosenmisch. in feinster Vertheilung. Mischung II	10,17	89,83	16,67	14,25	2,42	2,18	67,41	0,71	1,90	0,03	92,52
Tapioca naturel (concassé fin)	11,37	88,63	1,06	0,81	0,25	0,18	86,46	0,09	0,09	0,00	35,29
Grüne Schneidebohnen, getrocknet und gekocht	11,50	88,50	18,31	15,00	3,31	2,64	51,88	9,86	4,92	0,09	83,62
Feinst präparirtes Reismehl	10,49	89,51	8,00	8,00	0,00	0,18	80,15	0,04	0,34	0,00	85,93
Maismehl	11,61	88,39	2,44	2,00	0,44	0,16	84,60	0,02	0,19	0,06	71,79
Doppelt raffinirtes Kartoffelmehl	15,44	84,56	1,50	1,44	0,06	0,07	82,14	Spuren	0,29	0,00	41,67
Gekochtes Kastanienmehl	8,66	91,34	7,62	5,19	2,43	2,98	76,30	1,59	2,41	0,03	81,44
Weizenpuder	10,52	89,48	1,44	1,12	0,32	0,17	85,89	Spuren	1,08	0,00	52,17
Conserve von Chiger:											
Chigersuppe	5,44	94,56	9,63	7,88	1,75	22,86	44,13	1,29	16,02	0,03	77,92

Extractionsapparat die mittelfeine Thierkohle, darauf einen Baumwollpfropf, sodann die zu extrahirende Substanz und auf diese wieder einen Bausch Baumwolle. Baumwolle und Thierkohle müssen rein sein, bezüglich vorher mit Aether extrahirt und getrocknet werden. Dass durch die Anwendung von Thierkohle Verluste nicht eintreten, bewies Verfasser durch eine grössere Versuchsreihe, indem er gewogene Mengen verschiedener Fette von Baumwolle aufsaugen liess und sowohl ohne als auch mit Benutzung von Thierkohle extrahirte. Bei den Futtermittelanalysen lieferte die Anwendung der Thierkohle stets geringere Werthe, oft kaum halb so viel, als ohne dieselbe erzielt wurden, was wohl in der grösseren Reinheit des Fettes seinen Grund hat. Auf 1 g Substanz wurden 1 bis 2 g Thierkohle angewendet. Als Vortheile seines Verfahrens giebt Verfasser an: 1. dass das erhaltene Product beinahe reines Fett oder vegetabilisches Oel sei, 2. dass dasselbe besseren Aufschluss über die physikalischen Eigenschaften der Fette aus verschiedenen Substanzen gebe, 3. dass geringe Wassermengen von der Thierkohle absorbirt werden, 4. dass Pflanzensäuren oder durch das anhaltende Destilliren des Aethers in Berührung mit verschiedenen Pflanzenbestandtheilen gebildete Säure ganz oder theilweise beseitigt werden und 5. dass durch das Thierkohleverfahren die Schwierigkeit behoben wird, dass die Menge des Aetherextractes mit dem Alter der Probe zunimmt.

Blarez *) hat in *Erbsenconserven,* welche in mit verzinntem Deckel versehenen Glasflacons aufbewahrt waren, *Zinn* gefunden, dagegen kein Blei. Die Flüssigkeit enthielt grosse Mengen Kochsalz. Das Innere der Deckel war mit einem braunen Moirée (s. S. 575) überzogen.

Ueber die Ranzigkeit der Suppenconserven und der Butter von O. Schweissinger **). Das Ergebniss der Untersuchungen des Verfassers ist kurz Folgendes. 1) Suppenconserven. Die Ranzigkeit der Suppenconserven des Handels ist sehr verschieden; dieselbe schwankt nach den gemachten Beobachtungen von 0,8° bis 45°. Beim Genuss in Suppenform macht sich die Ranzigkeit im Geschmack erst bei einem Säuregrad von etwa 12° bemerkbar. Präparate mit höherem Säuregehalt sind als schlechte Handelswaare zu bezeichnen. Die Ranzigkeit, die eine als „verdorben“ zu bezeichnende Conserve zeigen muss, ist einstweilen mit Sicherheit nicht anzugeben. Eine Vermeidung des Ranzigwerdens durch Auswahl geeigneter Fette erscheint möglich. 2) Butter. Eine Vereinbarung über den zulässigen Ranzigkeitsgrad der Butter erscheint nothwendig. Da die Ranzigkeitszahl nicht immer der Ausdruck für die Höhe des ranzigen Geschmacks ist, da auch ein strenger Unterschied zwischen Ess- und Kochbutter nicht

*) Journal de Pharm. et de Chimie 21, 217.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 696.

gemacht werden kann, so ist die Grenze für den zulässigen Ranzigkeitsgrad nicht zu niedrig zu ziehen.

G. E. Colby*) berichtet über 2 Proben *gefälschter Gelatine*. Die eine Probe enthielt viel *Borsäure* und *Kochsalz* und ergab bei der Analyse: 7,16 % Leim, 89,79 % Wasser, 3,05 % Asche; die zweite Probe, ebenfalls sauer, ergab: 89,71 % Wasser, 6,29 % Leim, 0,65 % organische Verunreinigungen, 0,02 % K_2SO_4, 0,14 % Na_3PO_4, 1,71 % NaCl, 0,99 % Borsäure.

A. Jorissen**) macht darauf aufmerksam, dass es bei Prüfung auf *Borsäure in Nahrungsmitteln* nicht mehr genügt, nur qualitative Prüfungen mit Curcumapapier anzustellen, da durch die neueren Arbeiten von Baumert, Crampton, v. Lippmann und Bechi sowie vom Verfasser in vielen Wein- und Pflanzenaschen von notorischer Reinheit Borsäure nachgewiesen worden ist. Die von J. in dem Weine von Huy ermittelte Borsäure ist auf den turmalinhaltigen Boden von Huy zurückzuführen, wie die Untersuchungen von Renard lehren.

Ueber die Bildung von Schwefelzinn in Weissblechbüchsen. H. Beckurts und P. Nehring***) weisen nach, dass der eigenthümliche, dunkle moiréeartige Beschlag, der sich an der Innenfläche von Gemüseconserven enthaltenden Weissblechbüchsen vorfindet, aus Zinnsulfür besteht und hauptsächlich angetroffen wird bei lange aufbewahrten Büchsen, deren Inhalt reich an Eiweissstoffen ist. Dieser erwähnte Beschlag findet sich am Boden sowie den Seitenwänden der Büchsen, nicht aber am Deckel und darf nicht verwechselt werden mit der Bildung von „moirée metallique", welches durch Freilegung der Zinnkrystalle bei Einwirkung von in den Conserven enthaltenen organischen Säuren auf Weissblech entsteht. Als reich an Schwefelzinn wurden auch diejenigen Büchsen erkannt, bei denen die Gemüse infolge längerer Aufbewahrung zwischen der Ernte und Conservirung eine geringe, durch die Conservirung zum Stillstand gebrachte Zersetzung erfahren zu haben schienen. Um zu beweisen, dass man es mit Zinnsulfür zu thun hat, wurden die den Beschlag zeigenden Blechstücke mit auf 50° erwärmtem Schwefelammon behandelt und aus der nunmehr sulfozinnsaures Ammon enthaltenden Lösung das Schwefelzinn durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Quantitativ angestellte Versuche zeigten, dass bei Behandlung eines 80 qcm grossen reinen Weissblechs mit Schwefelammon 0,00069—0,001809 g Zinn in Lösung gingen, während ein gleich grosses, mit Beschlag bedecktes Blech bei gleichlanger Einwirkung von Schwefelammon 0,007—0,01061 Zinn an die Schwefelammonlösung abgab. Aus diesen Zahlen ist leicht zu ersehen, dass das sich ergebende Zinn-

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 188.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 4, 14.

***) Apoth. Ztg. 1890, V, 96.

sulfür nicht erst durch Digestion des Bleches mit Schwefelammon entsteht, sondern von dem als Schwefelzinn erkannten Beschlag herrührt. Dass dieses erwähnte Schwefelzinn fertig gebildet in den Büchsen sich vorfindet, geht ferner aus dem Umstand hervor, dass der mit einem Baumwollenbausch abgeriebene Beschlag beim Zersetzen mit Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher auf einem mit einem Tropfen concentrierter Silberlösung (1 : 1) betupften Papier einen gelben, schwarz geänderten, durch Wasser nicht sofort geschwärzt werdenden Fleck hervorrief. Die Annahme von Seiten des Herrn Reuss, dass Arsen- oder Antimonwasserstoff (vom As und Sb-gehalt des Zinns herrührend) diese Reaction bewirkt haben könnte, bedarf hier wohl keiner weiteren Erörterung. Dass schwefelhaltige Gemüseconserven leicht Schwefel abgeben, wurde von den Verf. durch Erhitzen von wohlerhaltenem Spargel mit Silberblech unter Druck durch die Bildung von Schwefelsilber bewiesen. Die Bestimmung des Schwefels im Beschlag erfolgte durch Abreiben desselben mit Natriumcarbonat und Watte, Schmelzen des Abgeriebenen mit Soda und Salpeter und Ueberführung in Baryumsulfat. Dass der braune Beschlag ausschliesslich Zinnsulfür ist, wurde gleichfalls quantitativ bewiesen.

B. Specieller Theil.

Milch.

Ein neuer Dampf-Milchkocher ist von Dr. Schmidt-Mülheim *) beschrieben.

Emma Strub **) berichtet über *Milchsterilisation.* Nachdem S. nachgewiesen, dass Aufkochen der Milch zur Vernichtung der in ihr befindlichen Keime nicht genügt, hat sie die Milch in einigen der wichtigsten Sterilisirungsapparate gekocht und nachher auf ihren Bacteriengehalt geprüft. Die Apparate von Soltmann, Bertling, Gerber, Egli, Escherlich genügten zwar alle nicht, um wirklich keimfreie Milch zu erzeugen, doch hält sich die Milch viel länger als aufgekochte. Auch durch einmalige und fractionirte Sterilisation im Dampfkochtopfe war eine Abtödtung aller Keime nicht möglich. Bei den meisten Versuchen war es besonders der Bac. mesentericus vulgatus, dessen Sporen nicht getödtet wurden. Pathogene Keime liessen sich mitunter schon beim einmaligen Aufkochen der Milch vernichten.

Bei der Prüfung des *Keimgehaltes zweier Handelsproben von sterilisirter Milch* fand B. Kohlmann ***) die eine Probe voll-

*) Apoth.-Zeit. 1890, 5, 350.

**) Centralblatt f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 7, 665—71, 689—94, 721—32.

***) Apoth.-Zeit 1890, 5, 535.

ständig keimfrei, während die andere im cc rund 350000 Keime enthielt. Die im Anschluss hieran vom Verf. angestellten bacteriologischen Untersuchungen von roher, von abgekochter Milch und von verschiedenen Wassersorten ergaben folgende Werthe:

a. sterilisirte Milch des Handels I.	0	Keime
b. im Ofen abgekochte Milch	158	„
c. destillirtes Wasser (aus einem offenen Gefässe entnommen)	430	„
d. Wasserleitungswasser	1060	„
e. Wasser von 1. Hofbrunnen	12000	„
f. rohe Milch vom Händler	160000	„
g. sterilisirte Milch des Handels II.	350000	„

Die Ursache dieses hohen Keimgehaltes der Probe II. ist nun entweder neben der unzureichenden Sterilisirung in dem der Milch zugesetzten sehr keimreichen Wasser oder in dem Umstand zu suchen, dass zwischen dem Melken der Kühe und dem Sterilisiren der Milch eine zu grosse Zeit vergangen ist. Für die letztere Möglichkeit sind nachfolgende Untersuchungen von Bedeutung.

Freudenreich fand nämlich im Cubikcentimeter Milch

kurz nach Ankunft im Laboratorium			9300	Keime
nach 3 Stunden bei 15°			10000	„
„ 6	„	„	250000	„
„ 24	„	„	5700000	„

Aus diesen hier angeführten Thatsachen folgert Verf., dass die bisher gebräuchlichen Sterilisirungsmethoden noch unsicher und einer weiteren Bearbeitung bedürftig sind.

Nach Soxhlet*) entspricht keine unserer gebräuchlichen Milchconserven nur annähernd den an sie gestellten Forderungen. Die sogenannte „sterilisirte Milch“ des Handels ist wenig haltbar; eine Milchconserve in Pulverform herzustellen, ist höchstens für abgerahmte Milch möglich. Die condensirte Milch ist zwar haltbar, aber die Bacterien darin sind nicht getödtet: sie kann wegen ihres hohen Zuckergehaltes (neben 14 % Milchzucker 40 % Rohrzucker) eher eine Milch enthaltende Conserve als eine Milchconserve genannt werden. Am besten ist die ohne jeden Zusatz „sterilisirte, condensirte Milch“, wie sie in der Fabrik-Schüttendobel durch die Ges. für diät. Prod. Ed. Löflund & Co. hergestellt wird.

Milch in Pulverform aus Gossau (Schweiz) kommt in 125 g-haltigen Büchsen in den Handel. Der Inhalt entspricht 1 Liter Milch. Die Untersuchung ergab folgende Zahlen:

*) Münchener medic. Wochenschrift, 1890, No. 17 und Centralblatt für medic. Wissensch. 1890, 28. 703.

**) Vierteljahrsschrift über d. Fortschr. auf d. Geb. d. Chemie, d. Nahrungs- und Genussmittel, 4, 419.

	Pure compressed Cream Milk (ganze Milch)	Pur compressed Milk extract (abgerahmte Milch)
Wasser	3,92 %	4,17 %
Milchfett	26,04 „	1,65 „
Eiweiss	24,38 „	35,56 „
Milchzucker	38,51 „	52,37 „
Salze	7,24 „	7,51 „

Marx *) bespricht die *Intoxikationen und Infectionen durch Milch,* die Ursachen derselben, die Methoden der Milchuntersuchung und fasst seine Erörterungen, die nur Bekanntes darbieten, in 16, die gesundheitspolizeiliche Ueberwachung des Verkehrs mit Milch betreffende Schlusssätze zusammen. Schliesslich verlangt M. auch die Ueberwachung der conservirten Milch, giebt der Scherff'schen Milchpräserve vor der condensirten Milch den Vorzug und will ebenfalls die Kuranstalten, die Kefir und Kumys in den Handel bringen, der sanitätspolizeilichen Ueberwachung unterworfen wissen.

E. Roth **) zählt eine Reihe von *Typhusepidemien* auf, welche durch *Milch* verursacht worden waren. R. fordert daher eine Controlle der Milch nach dieser Richtung hin; dieselbe muss vom Staate ausgehen und eine doppelte sein: eine veterinär-polizeiliche und eine medicinal-polizeiliche. Das Milchvieh muss gesund, besonders frei von Perlsucht sein und gut genährt werden. Die Milchwirthschaft muss auf Reinlichkeit des Betriebes und auf die Lagerung der Verkaufsmilch in besonders kühl und luftig gehaltenen Räumen controllirt werden.

Schrodt ***), *Zusammensetzung der Kuhmilch.* Es schwankte:

	bei Morgenmilch	Abendmilch	Tagesmilch.
Das spec. Gew. von	1,0302—1,0344	1,03—1,0343	1,0308—1,0342
Der Rückstand von	11,01—13,64 %	11,42—13,96 %	11,26—13,77 %
Das Fett von	2,44—3,77	2,68—5,00	2,62—4,36 %

Die Entrahmung erfolgt durch Centrifugen bei 28°, wobei in der Magermilch 0,28 % Fett zurück blieben.

P. Vieth †) berichtet betreffs *Entmischung der Milch durch Gefrieren,* dass der Eisblock gefrorener Milch eine obere scharf abgetrennte Eisrahmschicht und in der Mitte eingeschlossen einen flüssig gebliebenen Theil enthält. Bei zwei Versuchen ergaben die Schichten folgende Zusammensetzung:

(Tabelle siehe folgende Seite).

Proteïnstoffe, Milchzucker und Asche stehen in folgendem Verhältniss zu einander:

	Eisrahm	Magermilch	Flüssiger Theil
Proteïn	40,68	38,1	37,55 %
Milchzucker	51,31	53,74	54,23 „
Asche	8,01	8,16	8,22 „

*) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 22, 430.
**) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 20, 238—45.
***) Jahresber. Milchw. V.-Stat. Kiel.
†) Milch-Ztg. 19, 563.

	Eisrahm		Magermilch		Flüssiger Theil	
	I	II	I	II	I	II
Spec. Gew. (15°)		1,01	—	1,0275	—	1,0525
Trockensubstanz	25,3 %	25,56 %	7,86 %	7,9 %	19,58 %	19,46 %
Fett	18,94 „	19,23 „	0,68 „	0,68 „	5,44 „	5,17 „
Proteïn . . .	—	2,64 „	—	2,8 „	—	5,38 „
Milchzucker . .	—	3,33 „	—	3,95 „	—	7,77 „
Asche	0,53 „	0,52 „	0,62 „	0,6 „	1,11 „	1,18 „
Menge		8,8 „		64,7 „	—	26,5 „

Proteïnstoffe, Milchzucker und Asche scheinen an der Eisbildung in gleichem Grade theilzunehmen. Händler, welche gefrorene Milch nach Trennung des flüssig gebliebenen Theiles aufthauen, können nach dem Gesagten in Verdacht der Milchfälschung kommen.

M. Kühn *) berichtet über *Zuckerbestimmung* in der Milch. Nach den von Schmöger angestellten Versuchen ergiebt bei Anwendung reiner Milchzuckerlösung die gewichtsanalytische und polarimetrische Bestimmung gute Uebereinstimmung, dagegen auffallende Differenzen bei Anwendung eiweissfreien Milchserums. Nach den Versuchen von K. giebt die Tollens'sche Methode (mit Essigsäure und Bleiessig die Eiweissstoffe gefällt) bessere Uebereinstimmung mit der Soxhlet'schen (nach Phosphorwolframsäurefällung), wenn man bei ersterer nur so viel Serumlösung (nach Ritthausen hergestellt) verwendet, dass sie nach dem Kochen noch eine bläuliche Farbe besitzt. Hatte man dagegen so viel Zuckerlösung verwendet, dass nach der Reduction die Flüssigkeit grünlichblau oder schon schwach grünlich gefärbt war, so gab diese Bestimmung 0,1—0,15 % zu wenig. Bei den polarimetrischen Bestimmungen wurde zuerst das Caseïn durch Essigsäure gefällt und in den filtrirten Molken die übrigen Proteïnstoffe entweder mit Bleiessig bei Siedehitze oder in der Kälte mit Phosphorwolframsäure bestimmt. Die nach dem Bleiessigverfahren erhaltenen Resultate stimmten ziemlich mit denen nach Soxhlet überein, dagegen wurden nach Phosphorwolframsäuremethode bedeutend höhere Zahlen als mit Bleiessig gefunden. K. glaubt trotzdem letztere Methode aus Gründen noch nicht empfehlen zu können, empfiehlt aber da, wo man das genauere Soxhlet'sche Verfahren nicht anwenden will, die Bleiessigmethode. Es ist überhaupt sehr schwer, im Handel gleichmässig wirkende Phosphorwolframsäure zu erhalten.

J. Lindström **) berichtet über eine neue Vorrichtung zur *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Die zu prüfende Milch wird in einer cylindrischen Glasröhre von bestimmter Länge nach Auflösung des Käsestoffes bei einer mit 60° C. beginnenden und

*) Milch-Ztg. 18, 925—26.
**) Molk.-Ztg. 1890, 15 und Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschritte der Chemie a. d. Geb. der Nahrungs- u. Genussmittel 1890, 5, 147.

mit 10 ° C. aufhörenden Temperatur derart geschleudert, dass das Butterfett abgeschieden und im festen Zustand gemessen werden kann. Man soll innerhalb 2 Stunden 80—400 Fettbestimmungen ausführen können, die nach Controllirung mit dem Soxhlet'schen Verfahren Differenzen von noch nicht 0,1 % aufwiesen.

Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch (D.R.P. 50988) nach Husberg*). Dieselbe besteht in einem einer Handspritze ähnlichen Glasgefässe, in welches die Milch zugleich mit den Chemikalien in bestimmten Raumtheilen eingesaugt wird, worauf behufs Abscheidung des Fett- oder Buttergehaltes der Milch die Flüssigkeiten durch Schütteln gemischt werden. Nachdem die Butter sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt, befördert man erstere durch Einschieben des Kolbens in die als Messröhre ausgezogene Spitze und bestimmt in letzterer die Höhe der Fettsäule mittels einer Skala.

Nach Stokes**) wird *der Fettgehalt der Milch* sehr schnell und sicher bestimmt nach folgender Methode: 10 g Milch werden im graduirten Rohr mit 10 cc conc. Salzsäure unter Schütteln gekocht bis Bräunung eingetreten; man lässt 3 Min. stehen, kühlt ab und füllt bis auf 50 cc mit Aether auf, verkorkt und schüttelt $^1/_2$ Minute, lässt 5 Minuten absetzen, pipettirt 20 cc von der ätherischen Schicht ab, verdunstet den Aether und wägt. Man zieht nun noch in Betracht die Volummenge des im Rohr zurückgebliebenen Aethers, bei dessen Ablesung sich manchmal Schwierigkeiten einstellen, da die zwischen wässeriger und Aether-Flüssigkeit lagernde Caseïnschicht die Ablesung stört. Man rechnet $^3/_4$ Theile der Caseïnschicht zum Aether.

Woll***) beschreibt die *Schort'sche Methode der Milchfettbestimmung* und die Vorsichtsmaassregeln, welche nöthig sind, um verlässliche Resultate zu bekommen und unangenehme Zufälle, wie Zerbrechen der Röhren zu vermeiden.

S. M. Babcock†) giebt eine neue Methode der *Milchfettbestimmung.* 18 g Milch werden in ein langhalsiges Fläschchen gebracht, dessen Inhalt ca. 45 cc beträgt und an dessen Halse eine Skala von 0—10 (in 50 Theilstrichen) sich befindet. Jeder Theil der Skala entspricht 0,4 cc, und fünf dieser Abtheilungen sind gleich 1 % Fett, wenn 18 g Milch im Fläschchen enthalten sind. Hierbei wird angenommen, dass spec. Gewicht des Butterfettes bei 49 ° 0,9 ist. Die Pipette, mit welcher die Milch abgemessen wird, fasst bis zur Marke 17,6 cc Milch, von der 17,5 cc in die Probeflasche gelangen. Bei einer durchschnittlichen Dichte der Milch von 1,032 sind 17,44 cc derselben zu einer Prüfungsmenge von 18 g erforderlich. Zu obigem Milchquantum werden

*) Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte d. Chem. a. d. Geb. d. Nahrungs- u. Genussmittel, 1890, 5, 147.

**) Chemical News 60. 214—15.

***) Biedermann's Centralblatt 19, 64.

†) Milch-Ztg. 1890, 19, 746.

aus einem Messcylinder 17,5 cc conc. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,82) hinzugefügt und durch leichtes Schütteln mit der Milch vermischt. Die Masse bleibt einige Zeit stehen, wobei sich das Fett als schmutziger Rahm auf der Oberfläche zu sammeln beginnt, wird dann auf 93,3 ° C. in einem an einer Centrifuge angebrachten Wasserbade erwärmt und centrifugirt.

Das Fett auf der Oberfläche wird nunmehr in der Weise gereinigt, dass die Flaschen bis an den Hals mit heissem Wasser gefüllt, wieder centrifugirt und nochmals bis zum 7. Theilstrich mit heissem Wasser versetzt werden. Schliesslich wird die Fettschicht an der Skala abgelesen. Nach dieser Methode lässt sich der Fettgehalt bis auf 0,1 % genau bestimmen. Auch kann man mittels derselben den Fettgehalt in Rahm, in Molken, in Mager- und Buttermilch feststellen. Bei der Untersuchung von condensirter Milch werden 8 g derselben mit 10 cc Wasser und 17,5 cc der Säure gemischt und sodann centrifugirt. Beim Käse werden 5 g desselben in einem Fläschchen mit 18 cc Wasser und 18 cc Säure gemischt. Vergleichende Bestimmungen gaben folgende Resultate:

	Babcock	Gravimetr.
Rahmkäse	57,05	56,80 % Fett
Condensirte Milch .	9,65	9,47 „
Gewöhnlicher Käse .	34,87	35,46 „
„ „ .	33,73	33,77 „

Lezé*) empfiehlt zur *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch* wie folgt vorzugehen: Man nimmt einen Glaskolben, dessen langer Hals in 1/10 cc eingetheilt ist, giebt in denselben eine frisch bereitete Mischung von 100 Theilen Milch mit 200 bis 250 Theilen reiner concentrirter Salzsäure, dann erhitzt man so lange bis nahe zum Siedepunkte, bis die Flüssigkeit braun geworden ist, dann fügt man verdünntes Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit klar wird, und so viel Wasser, dass das Niveau derselben bis zum Ende der oberen Cubikcentimetereintheilung reicht, worauf man direct die Cubikcentimeter an abgeschiedenem, geschmolzenem Fette ablesen kann. Bei Schmelztemperatur beträgt das spec. Gewicht der Butter 0,90; man hat daher nur die Cubikcentimeteranzahl des flüssigen Fettes mit 0,90 zur Feststellung der Gewichtsmenge zu multipliciren. Will man diese Correctur vermeiden, so genügt es, einfach statt 100 cc Milch 110 cc zu nehmen, aber das Resultat auf 100 zu berechnen. Nach Autor empfiehlt es sich, in der Praxis zu jedem Versuche auf je 44 cc Milch 100 cc Säure zu nehmen und auf 80 ° C. zu erwärmen. Die Resultate sollen gute sein.

E. Gottlieb**) theilt eine bequeme Methode der *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch* mit. 10 cc Milch (= 10,30 g) werden in einen 40 cm hohen, in 0,5 cc getheilten Messcylinder

*) Compt. rend. 1890. CX, 12.
**) Chem.-Ztg. 1890. 15, 306.

gebracht. Man fügt zunächst 1 cc 10%iger Ammoniaklösung, nach dem Umschütteln 10 cc 95%igen Weingeist und nach wiederholtem Umschütteln 25 cc reinen Aether hinzu, wodurch das Fett augenblicklich bei schwachem Schütteln vollständig gelöst wird. Schliesslich werden 25 cc Petroleumbenzin (Siedepunkt unter 80°) hinzugefügt, worauf das Gemisch bis zum folgenden Tage hingestellt wird. Das Volumen der Flüssigkeit ist dann 70,5 cc und das der Benzinlösung 53 cc. Mit einem feinen Glasheber werden 51,5 cc der Benzinlösung in ein kleines tarirtes Glaskölbchen gebracht und nach Abdampfen und Trocknen das zurückgebliebene Fett gewogen. Die erhaltene Menge entspricht 10 g Milch. Die Resultate stimmen mit denen der Gewichtsanalyse gut überein, Milch kann mit Weingeist versetzt Monate lang aufbewahrt und dann auf diese Weise für Fett ausgeschüttelt werden.

Zur Frage der Milchfettbestimmungen von Jul. Gorodetzky*). Der Verfasser hat die Methode B. Röse's zur quantitativen Bestimmung des Milchfettes mit denen nach der gewichtsanalytischen Sand- bezw. Gypsmethode verglichen und in vielen Fällen auch noch die Bestimmung nach der aräometrischen Methode von Soxhlet hinzugezogen. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate von 29 vergleichenden Analysen sind, mit Uebergehung von Einzelheiten, kurz folgende: 1. Die Differenzen zwischen der Sand-(Gyps-)Methode und der Soxhlet'schen aräometrischen Methode sind bei nur 3stündiger Extractionsdauer gering und betragen im Mittel + 0,02 %; sie steigen bei 5stündiger Extractionsdauer im Mittel auf 0,05 %. Dagegen sinken die Differenzen wiederum bei 7stündiger Extractionsdauer von magerer Milch, indem dieselben im Mittel + 0,015 % betragen, und sind kleiner wie bei nur 3stündiger Extractionsdauer von ganzer Milch, ganz wie bei Röse's Sandmethode. Die Differenzen zwischen der Röse'schen und Soxhlet'schen Methode sind am grössten und betragen im Mittel + 0,081 %. 2. Die Methode von Röse liefert im Vergleich mit der Sand- und der aräometrischen Methode die genauesten Resultate; um mittels der Sand-(Gyps-)Methode genaue Resultate zu erhalten, muss die Auslaugung länger dauern, wie bis jetzt angenommen wird, bei Vollmilch mindestens 6 bis 8 Stunden, bei Magermilch vielleicht 10 bis 20 Stunden. Die aräometrische Methode giebt bei ihrer grossen Einfachheit und Raschheit der Ausführung doch oft zu niedrige Resultate. 3. Etwa neue Methoden zur Bestimmung des Milchfettes dürfen nicht einfach mit der gewichtsanalytischen Sand-(Gyps-)Methode verglichen werden; es muss vielmehr, um ein richtiges Urtheil über die neue Methode zu gewinnen, angegeben werden, wie lange die Extraction bei der Sand-(Gyps-)Methode bei ganzer und auch bei magerer Milch dauerte.

Zur Kenntniss der Milchverfälschungen von Perron**). Autor

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 418.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5 sér., tome XXI, No. 2.

macht darauf aufmerksam, dass Emulsionen aus wässeriger Boraxlösung und Oel einerseits, aus Eigelb und einem guten Oele andererseits sehr wahrscheinlich viel häufiger zur Fälschung der Milch angewandt werden, als man glaubt. Weniger häufig wird vielleicht eine Boraxemulsion verwendet, da der Borax einen Oelantheil verseift und bei der Prüfung solcher Milch mittels des Laktobutyrometers doch ein niedriger Fettgehalt gefunden wird; anders liegt die Sache bei Anwendung einer Eigelbölemulsion; in einer mit dieser Emulsion gefälschten Milch wird man mit dem Laktobutyrometer einen hohen Fettgehalt finden, der aber nicht auf die Butter, sondern beigemischtes Oel zurückzuführen ist. Zum Nachweis des Oeles empfiehlt Autor, sich einfach der Bestimmung des Schmelzpunktes der fetten Säuren zu bedienen. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge 50 g der fraglichen Milch, löst die Seife in Wasser, scheidet mit verdünnter Schwefelsäure die Fettsäuren ab, sammelt dieselben auf einem Filter, wäscht sie gut aus und bestimmt mit einem in $^1/_{10}$ Grade eingetheilten Thermometer die Erstarrungstemperatur. Dieselbe liegt für die Fettsäure reiner Butter bei 37,5 bis 38,5 °, während sie für die Fettsäuren der Oele um wenigstens 10 ° niedriger liegt. Zur Gewinnung der fetten Antheile verfälschter Milch empfiehlt es sich, letztere einfach auf dem Wasserbade zu verdampfen, dem Rückstande mit Aether Fett und Oel zu entziehen, letztere zu verseifen und weiter zu prüfen, wie oben angegeben ist.

Der Borax lässt sich in der Asche der Milch leicht nachweisen.

Zur Bestätigung kann man die flüchtigen Säuren bestimmen, indem man 5 g des fraglichen trockenen filtrirten Fettes im Wasserbade in einer Porcellanschale mit einer Lösung von 2,5 Kali in 50 cc 90%igem Alkohol verseift, die Lösung der Seife verdampft, letztere dann wieder in 100 cc auflöst und mit 40 cc ($^1/_{10}$) Schwefelsäure destillirt; man sammelt 110 cc Destillat, filtrirt und titrirt 100 cc mit $^1/_{10}$-Normalkali. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, unter Addition von $^1/_{10}$ der verbrauchten Cubikcentimeter für die nicht titrirten 10 cc Destillat, entspricht den vorhandenen Fettsäuren. Für 5 g Butter darf die Zahl 28 bis 32 erhalten werden; jede Butter, bei welcher auf 5 g eine unter 26 liegende Zahl gefunden wird, kann als mit fremden Fetten gefälscht betrachtet werden.

Zur Untersuchung von Milch von Isbert und Venator*). In Berlin, Bonn und anderen Städten ist als niedrigster Grenzwerth für Fett 2,7 % festgesetzt worden. Die Verfasser machten nun in Saarbrücken bei der amtlichen Milchcontrolle die auffallende Beobachtung, dass die Durchschnittsprobe eines Stalles mit 50 Kühen nur 2,6 % Fett ergab.

Die Milch, herstammend von Kühen ostfriesischer und holländischer Rasse, zeigte im Durchschnitt:

---

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 85.

Spec. Gewicht bei 15° = 1,0355.
Gehalt an Fett = 2,6 %.
„ „ Trockensubstanz = 10,9 %.
„ „ Rahm (kremometrisch) = 7 %.

Dagegen ist die Durchschnittsmilch der ganzen übrigen Production aus jener Gegend von sehr guter Qualität und entspricht etwa folgender Zusammensetzung:

Spec. Gewicht bei 15° = 1,029 bis 1,032.
Gehalt an Fett = 3,5 % bis 4,5 %.
„ „ Trockensubstanz = 11,5 % bis 13 %.
„ „ Rahm = 12 % bis 14 %.

Die Frage, ob dem Producenten einer als rein und unverfälscht bewiesenen Milch der Verkauf derselben untersagt werden kann, wenn die angenommenen Grenzwerthe nicht erreicht sind, bejahen die Verfasser dahin, dass dem betreffenden Lieferanten aufgegeben wird, innerhalb einer bestimmten Frist dafür zu sorgen, dass die Qualität der producirten Milch den Grenzzahlen entspricht. Dieser Fall beweist übrigens, wie nothwendig die Ausführung der Stallprobe ist, wenn man nicht auf Grund der chemischen Untersuchung Jemand ungerechter Weise der Milchfälschung beschuldigen will.

Bestimmung von Borsäure in Milch von O. Cassal*). 100 g Milch werden mit Soda alkalisch gemacht und zur Trockne verdampft, der Rückstand wird geglüht, dann mit Essigsäure und Methylalkohol der Destillation unterworfen und das Destillat in einer gewogenen Menge geglühten Kalkes in einer Platinschale aufgefangen. Nach etwa zehnmaligem Behandeln mit Methylalkohol ist alle Borsäure verflüchtigt. Das Destillat wird eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der Borsäure an.

G. Tolomei**) hat Versuche darüber angestellt, worin das *Sauerwerden der Milch* in gewitterreichen Zeiten begründet ist. Diese Versuche haben ergeben, dass elektrische Strömungen die Milch gegen Sauerwerden längere Zeit zu schützen vermögen, also nicht als Ursache der Säuerung betrachtet werden können; dagegen wurde festgestellt, dass Ozon das Sauerwerden der Milch ausserordentlich beschleunigt.

Die Milch der ägyptischen Büffelkuh von A. Pappel und D. Richmond***). Die Milch, welche gesättigt weiss erscheint und einen eigenthümlichen moschusartigen Geruch zeigt, gab bei der Analyse folgende Zahlen: Wasser 84,10 %, Fett 5,56 %, Zucker 5,41 %, Caseïn 3,26 %, Albumin 0,60 %, stickstoffhaltige Basen 0,09 % und Salze 1,03 %. Der Fettgehalt schwankt zwichen 5,15 bis 7,35 % und der Gehalt an festen Nichtfettstoffen von 10,07 bis 10,67 %. Die Milch unterscheidet sich also von

*) Chem.-Ztg. 1890, 14, 1591.
**) Le Stazione speriment. agric. ital. 1890, 18, 156.
***) Chem.-Ztg. 1890, 14, 1124.

der Kuhmilch sowohl durch ihren hohen Gehalt an Fett wie an festen Nichtfettstoffen. Beim Vergleiche des Fettes mit dem der Kuhmilch zeigten sich Unterschiede durch die Gegenwart kleiner Mengen von Schwefel und Phosphor, ferner in dem Verhältnisse zwischen Capronsäure und Buttersäure 4:1 statt 2:1. Auch scheint der vorhandene Zucker nicht nur verschieden vom Milchzucker, sondern überhaupt eine neue Zuckerart zu sein.

Elefantenmilch enthält nach Doremus*) in 100 Theilen:

	5. April morgens	9. April mittags	10. April morgens
Wasser	67,567	69,286	66,697
Feste Theile	32,433	30,713	33,303
Fett	17,546	19,095	22,080
Feste Theile ohne Fett	14,887	11,619	11,233
Caseïn	14,236	3,694	2,212
Zucker	14,236	7,267	7,392
Asche	0,651	0,658	0,629

Die Milch soll angenehm von Geschmack und Geruch sein und viel Aehnlichkeit mit Kuhmilch haben. Dieselbe bekam auch beim Erwärmen keinen unangenehmen Geruch.

Bondzynski**) erhielt bei *Fettbestimmungen der Milch* nach dem Schmidt'schen Verfahren sehr brauchbare Resultate. B. benutzt zur Bestimmung einen graduirten mit 2 Kugelerweiterungen versehenen Glascylinder. 10 g Milch werden in dem Cylinder mit 10 cc Salzsäure gekocht, bis die anfangs sich ausscheidenden Eiweissstoffe wieder gelöst sind, dann kühlt man ab, fügt 30 cc Aether hinzu, schüttelt tüchtig durch und lässt bei etwa 40° 20 Minuten lang stehen. Man liest jetzt die Aethermenge genau ab und verdunstet nun 20 cc des Aethers in tarirtem Kölbchen.

Butter.

Ein Gesetz***) im Canton Bern vom 19. März 1890 sagt:

1. Unter *Butter* versteht man das ausschliesslich aus Milch durch mechanische Operation gewonnene Fett. Der Fettgehalt frischer Butter soll mindestens 82 % betragen.

2. Die *Kunstproducte* müssen als „Kunstbutter“ oder „Margarine“ bezeichnet werden, müssen aber auch mindestens 20 % Milchbutter enthalten.

Die Ueberwachung des Verkehrs mit Butter und Margarine in Berlin. Die Grenzen der Durchführbarkeit des Margarinegesetzes und deren Gründe von C. Bischoff. Der Verfasser bespricht in einer umfangreichen Abhandlung die Controlle des Verkehrs mit Butter, besonders in Rücksicht auf das Gesetz vom 12. Juli 1887 über den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter, das sogenannte

*) Durch Milchztg. 1890, 227.
**) Chemiker-Ztg. Rep. 14, 20.
***) Milchzeitung 1890, 19, 727.
†) D. Vierteljahrsschr. f. ö. Gesundheitspflege 1890, 22, 262.

Margarinegesetz. Butter im Sinne des Sprachgebrauchs und der gesetzlichen Auffassung ist das aus der Kuhmilch durch heftige mechanische Bewegung abgeschiedene Fett; sie kommt theils gesalzen, theils ungesalzen in den Handel. Abgesehen von zufälligen, von der Bearbeitung herrührenden Nebenbestandtheile besteht das reine Butterfett aus einer Reihe von Glycerinverbindungen der Fettsäurereihe, und sind von diesen Säuren zur Zeit in der Butter folgende aufgefunden worden: Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Oelsäure. An Verfälschungs- oder Entwerthungsmitteln der Butter hat der Verfasser in der Berliner Controlle der marktgängigen Waare nur feststellen können: übermässige Mengen Wasser, übermässige Mengen von Salz und Käsestoff, Zumischung fremder Fette; irgendwelche Zusätze anderer Art sind in Berlin nie beobachtet. Nach eingehender kritischer Besprechung der auf Butterfett bezüglichen analytischen Methoden von Hehner, Reichert, Reichert-Meissl, sowie der Modifikation dieser Methode durch Wollny und v. Raumer-Sendtner an der Hand sehr zahlreicher eigener Analysen, sowie der Beobachtungen anderer Forscher gelangt Bischoff zu dem Schlusse, dass für die Untersuchung des Butterfettes wie der butterähnlichen Kunstproducte die Methode von Reichert-Meissl die am meisten zweckentsprechende sei; ob in der von Wollny angegebenen Modifikation oder in der genaueren Fassung, die seitens der süddeutschen Chemiker durch die neueren Untersuchungen von v. Raumer und Sendtner angenommen wurde, ist gleichgültig, da beide Methoden nach Ansicht der süddeutschen Chemiker, wie auch des Verfassers, im Wesentlichen dasselbe leisten. Bischoff betrachtet sodann die Leistungen der besprochenen Methode gegenüber den beiden Fragen: 1. Liegt im besonderen Falle eine Mischbutter vor, und innerhalb welcher Grenzen kann erwiesen werden, ob eine Butter rein ist oder nicht? 2. Entspricht eine Probe von Margarine den Forderungen des Margarinegesetzes? Wie viel Procent Milchfett enthält die fragliche Margarine? Die erste Frage lässt sich nach dem gegenwärtigen Standpunkte und in Rücksicht auf die mannigfaltigsten Erfahrungen wie folgt beantworten: 1. Die für die Beantwortung der Frage zur Zeit brauchbarste Methode ist diejenige von Reichert-Meissl, sei es nun, dass man die von Sendtner und v. Raumer, sei es, dass man die von Wollny angegebenen Vorsichtsmaassregeln bei der Befolgung der betreffenden Methode anwendet. 2. Einen besonderen Vorzug oder eine erhöhte Sicherheit bietet die Wollny'sche Methode gegenüber der präcisirten Reichert-Meissl'schen Methode nicht. 3. Nach beiden Methoden erhält man für reines Butterfett kritische Zahlen, welche von 20 bis 33 schwanken. 4. Die unter 24 belegenen Zahlen treten bei frischer Butter nur ganz ausnahmsweise auf und unter Verhältnissen, welche man wohl als abnorme, zur Zeit unaufgeklärte, betrachten darf. 5. Bei stark ranziger Butter können ausnahmsweise auch unter normalen Verhältnissen Zahlen, die

unter 24, selbst bis auf 21 heruntergehen, auftreten. 6. Butter, welche stark ranzig war und durch Auswaschen von flüchtigen Fettsäuren befreit wurde, ergiebt noch niedrigere Zahlen, als die genannten. 7. Treten in grossen Massen von Butter Säurezahlen unter 23 auf, so ist solche Waare als der Mischung mindestens in hohem Grade verdächtig zu bezeichnen. 8. Geht die Säurezahl unter 20 herunter, so ist die Waare eine Mischbutter. 9. Die Grenze des Zusatzes von Margarine oder eines anderweitigen Fettes zur Butter ist zur Zeit kaum mit annähernder Sicherheit zu bestimmen, wenn man nicht das Ausgangsmaterial kennt, mit welchem das Gemisch erzeugt wurde. 10. In extremen Fällen könnten selbst 30 bis 40 % Margarine in einer Mischbutter enthalten sein, ohne dass man einen solchen Zusatz mit Sicherheit erkennen könnte. Im Durchschnitt wird sich jedoch ein Zusatz von 15 bis 25 % Margarine oder anderweitiger fremder Fette zur Butter verrathen. Die zweite Frage beantwortet der Verfasser dahin: „dass zur Zeit die Untersuchung von Margarine im Sinne des § 2 des Margarinegesetzes nicht mit grösserer Genauigkeit als innerhalb von Fehlergrenzen von 2 bis 3 % Butterfett möglich ist; liegt jedoch die gefundene kritische Zahl einer Margarine unter 1,32, so ist die Waare jedenfalls als den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend zu erklären.“ Bezüglich der Prüfung der Butterproben auf Salz und Käsestoff sowie Wasser mag erwähnt werden, dass man im Allgemeinen als Maximum des zulässigen Salzgehaltes 4 % Kochsalz annimmt und als Maximum der Nichtfettstoffe (Wasser, Käsestoff und Salz) eine Gesammtmenge von 20 %. Der Grund, dass trotz sanitätspolizeilicher Ueberwachung und trotz sorgsamer Controlle noch viel im Verkehr mit Butter dem Gesetz zuwider gehandelt werden kann, ist durch die normal schwankende Beschaffenheit des bezüglichen Fettes selbst gegeben. Selbst wenn es gelingt, die dermalen üblichen Methoden der Analyse zu vervollkommnen und vielleicht noch unbekannte Fehlerquellen auszuschliessen, so wird die schon jetzt bekannte Verschiedenheit der Butter an sich und die dadurch von selbst gebotene Zurückhaltung bei Beurtheilung eines besonderen Falles keine noch so genaue Methode der Analyse beseitigen können.

Nach Spallanzani*) ist die *mittlere Zusammensetzung der Butter:* Butyrin 5,08, Capronin 1,02, Caprylin und Caprinin 0,307, Glyceride fester Fettsäuren 93,593. Die Untersuchungen sind mit Butter aus der Provinz Reggio ausgeführt.

Zusammensetzung der Butter. Vieth**) untersucht alljährlich mehrere Hundert Proben von *Kaufbutter* und giebt in folgenden Zahlen die durchschnittliche Zusammenstellung derselben:

*) Le Stazione speriment agric. ital. 4, 417.
**) Chem. Ztg. 1890, 14, 1708.

Ursprung:	Fett:	Wasser:	Käsestoff etc.	Salz:
englische	86,85	11,54	0,59	1,02
französische	84,77	13,76	1,38	0,09
französische (gesalz.) . .	84,34	12,05	1,60	2,01
holsteiner	85,24	12,24	1,17	1,35
dänische	83,41	13,42	1,30	1,87
schwedische	83,89	13,75	1,33	2,03

Nach Vieth darf der Gehalt an Fett niemals unter 80 % gehen und der an Wasser 16 % nicht überschreiten. Selbst in Butter von guter Beschaffenheit sind 11 bis 13 % Wasser zu erwarten, da die Erzielung eines geringeren Wassergehaltes eine besondere Bearbeitung der Butter erfordert. — Von dem während der Butterung zugesetzten Kochsalz gelangt nur etwa die Hälfte in die Butter, während die andere Hälfte in der Buttermilch verbleibt.

Weiterhin macht Vieth*) die folgenden Angaben über die Zusammensetzung von englischen, französischen, dänischen und deutschen Buttersorten, welche auf den Londoner Markt kommen.

1. in London bereitete, frische, gesalzene Butter:

Fett	85,62—90,49	im Mittel	87,13 %
Wasser	8,03—13,48	„ „	11,55 „
Feste Körper . . .	0,63— 2,83	„ „	1,32 „
Chloride, als NaCl .	0,38— 2,44	„ „	0,96 „
Fettsäuren (Wollny)	25,80—29,20	„ „	26,90 cc $\frac{n}{10}$ KHO

2. französische Butter, frisch:

Fett	83,74—85,62	im Mittel	84,78 %
Wasser	13,22—14,44	„ „	13,80 „
Feste Stoffe . . .	1,00— 2,00	„ „	1,42 „
Chloride, als NaCl .	0,05— 0,17	„ „	0,08 „
Fettsäuren (Wollny)	26,70—30,50	„ „	28,90 cc $\frac{n}{10}$ KHO

3. dänische und schwedische gesalzene Butter:

Fett	78,91—85,64	im Mittel	82,84 %
Wasser	11,86—16,96	„ „	13,75 „
Feste Stoffe . . .	2,21— 4,70	„ „	3,41 „
Chloride, als NaCl .	1,06— 3,00	„ „	2,07 „
Fettsäuren (Wollny)	27,20—29,80	„ „	28,30 cc $\frac{n}{10}$ KHO

4. deutsche gesalzene Butter (aus Kiel):

Fett	82,00—89,45	im Mittel	86,04 %
Wasser	8,39—15,23	„ „	11,56 „
Feste Stoffe . . .	1,70— 2,89	„ „	2,40 „
Chloride, als NaCl .	0,84— 1,81	„ „	1,29 „
Fettsäuren (Wollny)	21,10—29,80	„ „	26,25 cc $\frac{n}{10}$ KOH

Das Princip einer *neuen Methode der Butterprüfung* von Georg Firtsch**) ist folgendes: Die Baryumsalze der flüchtigen Fettsäuren der Butter sind ausnahmslos in Wasser leicht löslich, während jene der festen Fettsäuren unlöslich oder doch kaum löslich (palmitinsaures Baryum) sind. Durch die Bestimmung der relativen Menge beider gelingt es, die Anwesenheit fremder Fette

---

*) Analyst 1890, 167, 44.
**) Dingl. Polyt. Journ. 1890, 278, 422.

in der Butter festzustellen, event. Kunstbutter und ähnliche Producte zu erkennen. — Man verfährt folgendermaassen: Ungefähr 1 g reines Fett (genau gewogen) wird in ein Druckfläschchen von etwa 150 cc Inhalt gebracht, 50 cc Zehntelnormalätzbarytlösung hinzugegeben, rasch verschlossen und 6 bis 8 Stunden im Paraffinbade auf 140° erhitzt. Dann ist vollständige Verseifung eingetreten. Das Druckfläschchen wird von dem anhaftenden Paraffin gereinigt, in ein Wasserbad gebracht und auf 100° erwärmt, dann der Inhalt rasch durch ein entsprechendes Filter in einen Halbliterkolben gegossen und schnell mit kochendem Wasser nachgewaschen. Das Druckfläschchen wird mit kochendem Wasser über die Hälfte gefüllt, verschlossen und gut geschüttelt. Dabei lösen sich die Baryumsalze von den Wänden los und gehen die löslichen in Lösung. Es wird wieder durch das Filter gegossen und dies so oft wiederholt, bis der Kolben zu mehr als $^3/_4$ gefüllt ist. Dann werden die auf das Filter gebrachten unlöslichen Baryumsalze mit kochendem Wasser nachgewaschen, bis der Halbliterkolben voll ist. Vom Filter werden die unlöslichen Salze in das Druckfläschchen leicht mittels einer ganz kleinen Federfahne und Nachspülen mit warmem Wasser zurückgebracht. Man hat dann im Druckfläschchen die unlöslichen fettsauren Baryumsalze (I), im 500 cc betragenden Filtrat (II) die löslichen und den überschüssigen Aetzbaryt. I. In das Druckfläschchen giebt man etwa 25 cc Halbnormalsalzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade unter öfterem Schwenken, wobei die Salze zersetzt werden. Man filtrirt noch heiss durch ein dichtes, gewogenes Filter, wäscht mit kochendem Wasser das Fläschchen und die Fettsäure auf dem Filter nach. Letztere werden dann getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrate erhält man durch Fällen mit Schwefelsäure die Baryummenge, welche durch die festen Fettsäuren gebunden war. II. Dem 500 cc-Filtrate entnimmt man 100 cc mittels der Pipette und titrirt den überschüssigen Baryt mit Zehntelnormalsalzsäure. In 200 cc des Filtrats bestimmt man durch Fällen mit Schwefelsäure den Gesammtgehalt an Baryum.

Aus der Differenz beider, auf die Gesammtmenge des Filtrats berechneten Bestimmungen ergiebt sich der Baryumgehalt der löslichen fettsauren Salze. Auf diese Weise erhält man folgende, vergleichbare Zahlenwerthe: 1. Baryumgehalt der unlöslichen fettsauren Salze; 2. Baryumgehalt der löslichen fettsauren Salze; 3. Gesammtverbrauch an Baryt zur Verseifung; 4. Gewicht der festen Fettsäuren. Dieses Verfahren, welches der Verfasser selbst zunächst nur als den Versuch einer neuen Methode bezeichnet, bedarf natürlich noch der Durcharbeitung, scheint jedoch beachtenswerth zu sein.

E. Falck und H. Leonhardt*) theilen eine *Analyse unzweifelhaft reiner Butter* mit, aus der hervorgeht, dass bei der Butteruntersuchung die bisher gültigen Grenzzahlen keine unumstösslichen Normen bilden können. Die Untersuchung ergab

*) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 728.

folgende Zahlen: Gesammtfett 84,73 %, Asche 1,16 %, Kochsalz 1,00 %, Wasser 12,41 %, Milchzucker 1,70 %, Käsestoff, Albumin 1,70 %, Hehner'sche Zahl 89,3, Reichert-Meissl'sche 23,3 cc $^1/_{10}$ N-Alkali.

Bondzynski und Rufi*) empfehlen an Stelle der Methode, die flüchtigen Fettsäuren in der durch Destillation der angesäuerten Seifenlösung gewonnenen Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Normallauge zu destilliren, welche immerhin viel Zeitaufwand verursacht, zwei Methoden, denen die Thatsache zu Grunde liegt, dass die leicht flüchtigen Säuren zugleich die leicht löslichen sind. Sie bestimmen daher das Neutralisationsvermögen der flüchtigen Fettsäuren gegen Alkali (die Reichert'sche Zahl) entweder aus der Differenz zwischen der Sättigungscapacität der Gesammtmenge der Säuren der Butter und der unlöslichen, oder trennen, nachdem das zur Verseifung angewandte Alkali vollständig an Oxalsäure oder Schwefelsäure gebunden ist, die flüchtigen Fettsäuren durch Filtration von den unlöslichen und titriren im Filtrate. 1. Erste Methode: 4 bis 5 g Butter werden mit 50 bis 60 cc $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge rasch verseift, das überschüssige Kali, genau wie es die Bestimmung der Verseifungszahl erfordert, mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure neutralisirt, dann der Alkohol durch Abdampfen entfernt, die Seife mit überschüssiger Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge titrirt. Aus der Differenz zwischen der Menge des an die Gesammtsäuren gebundenen Kalihydrates und der zur Neutralisation der unlöslichen Säuren gebrauchten Lauge ergiebt sich die Zahl der Cubikcentimeter $^1/_2$-Normal-Kalilauge, welche zur Neutralisation der flüchtigen Säuren erforderlich ist.

2. Zweite Methode durch directe Titrirung: 4 bis 5 g Butter werden mit 50 bis 60 cc $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol wird durch Abdampfen entfernt und die wässerige Seifenlösung mit der der angewandten Menge Kalilauge genau entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure versetzt. Sodann werden die ausgeschiedenen unlöslichen Säuren wie vorher ausgewaschen und im Filtrat die flüchtigen Fettsäuren mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt.

J. Pinette**) empfiehlt bei der *Butteruntersuchung*, sofern es sich nicht um die Echtheit des Butterfettes, sondern um die anderweitige rationelle Zusammensetzung der Butter, d. h. um die Zahlen für Fett, organisches Nichtfett, Asche (Kochsalz) und Wasser handelt, folgenden Gang: In ein vorher mit Glasstäbchen tarirtes Wägegläschen werden etwa 5 g Butter genau abgewogen, davon etwa 2 g in eine ungefähr 230 cc fassende und bis zur Marke 200 kalibrirte Scheidebürette übergeführt, das genaue Gewicht durch Zurückwiegen bestimmt. Die im Wägegläschen zurück-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, 29, 1.
**) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1570.

bleibende Menge Butter wird bei 100° getrocknet, der Gewichtsverlust zeigt das Wasser an. In die Scheidebürette giebt man etwa 100 cc Aetherpetroläther (1 : 1) und schwenkt bis zur Lösung des Butterfettes. Dann lässt man absetzen, löst nach einiger Zeit vorsichtig den Stöpsel, welchen man in der Hand behält, giesst in die Bürette 20 cc Alkohol und so viel Wasser, dass die gesammte Flüssigkeitsschicht fast bis zum obersten Theilstriche reicht, setzt den Stöpsel wieder ein und verschliesst ihn mittels eines Bindfadens. Dann schüttelt man von neuem so lange, bis nach Aufhören der Bewegung die oberste Schicht beginnt, sich klar abzusetzen. Nach völliger Scheidung liest man den Stand der beiden Schichten ab. Ein aliquoter Theil der ätherischen Lösung giebt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen die Menge des darin enthaltenen Butterfettes. Ebenso wird in einem aliquoten Theile der wässerigen Lösung durch Titriren mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator das Chlornatrium bestimmt. Die Asche der Butter bestimmt Pinette gewöhnlich nicht, sondern setzt für das Nichtkochsalz darin die Zahl 0,2 % an. Summirt man nun Fett, Wasser, Kochsalz + 0,2 %, so ergiebt die Differenz gegen 100 % das organische Nichtfett. Man hat so einen schnellen Ueberblick über die normalen Bestandtheile der Butter und fahndet eventuell, wenn die Zahl für organisches Nichtfett abnorm ist, auf fremde Zusätze (Stärke etc.).

C. Besana*) hat Versuche angestellt, um festzustellen, ob nicht *alte Butter flüchtige Säuren in solcher Menge verlieren* kann, dass dadurch das Urtheil irregeführt werden kann und wieweit das Auswaschen ranziger Butter die flüchtigen Säuren vermindert, so dass dadurch eine ausgewaschene ranzige Butter in die Grenzen einer Margarinebutter fällt. Butterproben, welche während 8—13 Monaten aufbewahrt worden waren, zeigten bei der Wollny'schen Probe eine Verminderung der flüchtigen Säuren. Bei ca. drei Viertel der Proben war diese Verminderung höher als 1 cc $^1/_{10}$ Normal-Alkali, der grösste Verlust war gleich 3,66 cc. Zwischen dem Verlust an flüchtigen Säuren und dem Alter der Butter besteht keine Proportionalität. Mehr als alle Nebenumstände hat die Qualität der Butter auf die Verminderung an flüchtigen Säuren beim Ranzigwerden Einfluss. Verschiedene Butterproben haben zu diesem Verluste verschiedene Prädisposition. Im gereinigten Zustande, als Butterfett, erlitten die Butterproben beim Ranzigwerden einen geringeren Verlust an flüchtigen Säuren, als im Zustande von Rohbutter. Das Auswaschen von ranziger Butter hat in den meisten Fällen die flüchtigen Säuren nur unbedeutend vermindert. Auch das lange fortgesetzte Auswaschen bis zum Erschöpfen der löslichen Theile hat der Butter den Charakter des Ranzigseins nicht genommen.

Ueber den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in der ranzigen Butter von P. Corbetta**). Verfasser hat diese Frage von neuem

*) Le Stazione speriment. agric. ital. 18, 676—85.
**) Chem. Ztg. 1890, 14, 406.

studirt und nicht weniger als 178 Proben der Untersuchung unterworfen. Daraus hat sich nun ergeben: 1. dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden der Butter eine entschiedene progressive Abnahme zeigt; 2. dass die Abnahme eine jedenfalls nicht sehr bedeutende ist; 3. dass aus der ranzigen Butter durch Waschen mit Wasser oder mit Natriumbicarbonatlösung keine flüchtigen Fettsäuren entfernt werden.

Zum Nachweis von Margarine in Butter nach Taylor*) löst man 8 g einer Mischung von Margarine und Butter in 20 cc Petroleumäther und erwärmt gelinde bis zur Lösung. Caseïn und thierisches Gewebe können durch Filtriren der heissen Lösung abgeschieden werden. Stellt man das Filtrat in Eiswasser, so trennt sich nach 5 bis 20 Minuten die Margarine von der Butter und sinkt zu Boden, während das Butterfett gelöst bleibt. Man filtrirt ab und führt die Margarine durch Pressen zwischen Filtrirpapier in den festen Zustand über.

C. Viollette**) bemerkt, dass es wichtig ist, die bei der *Untersuchung von Butter* erhaltenen Zahlen einer Controlle dadurch zu unterwerfen, dass die gefundenen Mengen der flüchtigen löslichen und unlöslichen Säuren und der unlöslichen, nichtflüchtigen Fettsäuren auf die Glyceride umgerechnet werden, deren Summe, wenn fehlerlos operirt wurde, nahe an 100 % sein muss. V. zersetzte die aus 50 g Butterfett erhaltenen Seifen mit Schwefelsäure und destillirte im Dampfstrom. Es werden mindestens 10 Liter Destillat gesammelt; dasselbe wird filtrirt und die Säuremenge durch Titration bestimmt. Für die Umrechnung dann auf Glyceride wird angenommen, dass die flüchtigen löslichen Säuren aus Buttersäure und Capronsäure bestehen, deren Verhältniss zu einander nach Untersuchungen von Duclaux 1,645 : 1 ist. Die unlöslichen, flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren werden getrennt ihrem Gewichte nach bestimmt und ihr Aequivalentgewicht wird durch Titriren ermittelt. Unter Berücksichtigung der so erhaltenen Zahlen ist es möglich, eine Beimengung von 10 % Margarine zu erkennen.

C. Viollette***) berichtet über die *optische Analyse der Butter*, dass die Brechungsindices von Butter und Margarine verschiedene sind; sie schwanken für Butter von —33 bis —27°, für Margarine von — 15 bis — 8° im Oleorefraktometer. Die Angaben des Instrumentes für Mischungen entsprechen den aus den Komponenten berechneten. Dass eine Butter mit Margarine versetzt sei, kann man mit Sicherheit nur dann angeben, wenn im Oleorefraktometer Ablenkungen gefunden werden, die unterhalb des Minimums für Butter liegen, und man kann dann auch nur den Minimalgehalt an Margarine berechnen.

Nach M. Schrodt†) enthält *Australische Butter:* Wasser

*) The Analyst, 15, 96.
**) Comptes rendus 1890, 111, 345.
***) Comptes rendus 1890, 111, 348.
†) Jahresber. Milchw. Vers.-Stat. u. Schranst. Kiel 88/89, 9.

13,424 %, Fett 80,973 %, Proteïnstoffe 0,502 %, Milchzucker 0,772 %, Asche und Kochsalz 4,329 %. Nach der Wollny'schen Methode untersucht, wurden für die flüchtigen Fettsäuren 28,91 cc $^1/_{10}$ Normalalkali verbraucht.

Nach E. Polenske*) ist *„Deutsche Butterfarbe"* genanntes Präparat von *Th. Heydrich in Wittenberg*, *Orleans*, denn dasselbe giebt die charakteristische blaue Färbung mit conc. H_2SO_4 und wird von rauchender HNO_3 zunächst blau, dann grün und gelb gefärbt.

Nach La Bêche**) wird *Butter* am häufigsten mit Butterblumen, Möhrensaft, Safran, Curcuma, Orleans, Gelbholzextract gefärbt. Unter einer Anzahl Namen werden die genannten Färbemittel in den Handel gebracht: *Carottine*, *Sans-souci*, *Sans-pareil (Gutti)*, *Couleur d'or*, *Misliton*, *Jaune-gras*, *Colorant pour le beurre etc.*

G. Gasperini***) bemerkt zur *Uebertragung von Tuberkulose durch Butter:* Eine Milch wurde mit Tuberkelbacillenkulturen versetzt und verbuttert; es zeigte sich, dass noch 120 Tage nach der Infection der Milch die aus ihr erzeugte Butter virulente Bacillen enthielt. In einem zweiten Versuche wurde die Milch mit käsigem Eiter aus einem tuberkulösen Geschwür eines Kaninchens inficirt. Die Butter bewahrte bis 68 Tage nach der Milchinfection ihr Gift. Während die Butter des ersten Versuchs gut erhalten blieb, war diejenige des zweiten Versuchs von Anfang an zum Consum wenig tauglich und ging zuletzt ganz in Fäulniss über.

F. Jean†) berichtet über *vegetabilische Butter „Vegetalin"*, wie sie in Frankreich aus Kokosnussöl fabricirt wird nach dem Verfahren von Schlink. Das Verfahren besteht in der Behandlung des Kokosnussöls mit Alkohol und Beinschwarz, wodurch dem Oele die flüchtigen Fettsäuren und die aromatischen Oele entzogen, und es vollständig weiss wird. Aus den durch Alkohol entzogenen Substanzen werden Fruchtäther dargestellt. Das so gewonnene Fett, *„Vegetalin"* genannt, stellt eine weisse Masse von butterartiger Consistenz, von mildem und angenehmem Geschmack und neutraler Reaction dar, welche bei 25° schmilzt und dem Ranzigwerden lange widersteht. Sie enthält 0,357 % Wasser, 0,011 % Asche und 99,632 Fett. Dieses Fett ist das einzige, welches eine ähnliche Zusammensetzung wie die Kuhbutter hat.

Verfälschungen der Butter mit Vegetalin werden natürlich nicht ausbleiben. Zur Entdeckung einer solchen genügt es, die verdächtige Butter zu verseifen und die fetten Säuren in Freiheit zu setzen. Behandelt man dieselben mit Alkohol und Schwefle-

*) Apoth.-Ztg. 1890, 5, 196.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment 3, 194.

***) Giorn. R. Soc. Igiene, Milano 1890. Durch Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde 7, 641.

†) Mon. scientifique 1890, 4, 1116.

säure, so erhält man *Cocinäther*, dessen Geruch sehr charakteristisch ist.

Uebrigens geben die aus einem Gemenge von Kuhbutter und Vegetalin in Freiheit gesetzten Säuren einen sehr scharfen und unangenehmen Geruch nach ranzigem Kokosöl, der über die stattgehabte Verfälschung keinen Zweifel lässt. Während der Gehalt an löslichen Säuren dem der Kuhbutter sehr nahe kommt, so unterscheiden sich beide Butterarten doch bestimmt durch den Gehalt an flüchtigen Säuren. Auch durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt lässt sich Vegetalin entdecken und am Oleorefraktometer zeigt dasselbe eine viel stärkere Abweichung. Ferner fand J., dass reine Kuhbutter von einer Essigsäure von bestimmtem spec. Gew. 63,33 % aufnimmt, während rohes Margarin nur 26,66, Kokosbutter aber 100 löste. Die Vereinigung aller dieser Proben lässt über eine stattgehabte Verfälschung keinen Zweifel, wie folgende Tabelle angiebt:

	Abweichung des Oleorefractometers	Löslichkeit der Essigsäure	Schmelzpunkt	Cubikcentimeter 1/10 NaOH lösl. Säuren	flüchtige Säuren	feste Säuren
Kuhbutter	− 30°	63.33 %	38 °	37—22	29—26	87—88 %
Kokosbutter	— 59°	100 „	27	29—30	7—8	83,75 %
Rohes Oleomargarin .	— 17°	26,66 „	36—37°	2	0,8—0,9	95
Reine Butter . . .	− 30°	63,33 „	37,8°	34,29	30,26	87,3
Dieselbe mit 10 % Kokosbutter	— 33°	66,66 „	37°	„	26,8	„
Dieselbe mit 15 % Kokosbutter	— 34°	90 „	„	„	„	„
Dieselbe mit 20 % Kokosbutter	— 36°	96 „	„	„	24,13	„
Reine Butter . . .	— 29°	63.33 „	„	„	27,50	88,3
Verdächtige Butter .	− 25°	60 „	„	„	23,98	„
Verdächtige Butter .	— 25°	60 „	„	„	22,99	„
Butter mit Margarine	— 24°	58 „	„	„	23,1	„

*Kokosnussbutter**)* ist von der Firma P. Müller & Söhne, Mannheim, fettsäurefrei, sehr gut geeignet zu Speisezwecken, in den Handel gebracht. Sie ist von angenehmem schwachen Geruch und mildem Geschmack, schmilzt bei 26,5 ° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 19,5 ° C. erstarrt, vollständig löslich in Aether.

Nach Fresenius enthalten 100 g obiger Kokusbutter:

Fett	99,979
Wasser	0,020
Mineralstoffe . . .	0,001.

Kokosnussbutter. Dr. Holz**) hat 1888 ein Pflanzenspeisefett

*) Durch Pharm. Ztg. 1890, 35, 761.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 778.

einer süddeutschen Firma, welches Kokosnussbutter war, untersucht und gefunden in 100 Theilen:

Fett	99,795
Wasser	0,200
Mineralstoffe	0,005
Schmelzpunkt	25° C.
Erstarrungspunkt	24 ° C.
Säurezahl (Hübl)	0,435
Jodzahl (Hübl)	8,43
Reichert'sche Zahl	3,30
Köttsdorfer'sche Zahl	248,08

Die Fettsäuren schmelzen bei 26 °, erstarrten bei 23 °, ihre Jodzahl war 8,27.

Das Fett war von gelblicher Farbe, kratzendem Geschmack nach Kokosfett, etwas ranzigem Geruch.

Käse.

G. Mariani*) fand in 25 Proben grüngefärbten Lombardischen Käses *Kupfer* und zwar 5,4—21,5 mg in 100,0 g Käse. Die Höhe des Kupfergehaltes ist von den verschiedenen Witterungsverhältnissen abhängig, unter denen die Bereitung stattfindet; da die Milch während des Winters längere Zeit in den kupfernen Setten verbleibt, nimmt sie auch mehr von dem Metall auf. Wahrscheinlich ist anfangs ein Kupfercaseïnat vorhanden, welches in Berührung mit Luft sich zersetzt, wobei die Grünfärbung sichtbar wird.

Schmalz.

Die Methode der *Schmalzprüfung auf Baumwollsamenöl* von de Koningk**), welche sich darauf gründet, dass die Oelsäure des Schweinefettes weniger Jod absorbirt, als diejenige des Baumwollsamenöls ist von A. v. Asbóth***) untersucht, indem A. theils reines Schweinefett, theils reines Baumwollsamenöl, theils Gemenge beider nahm. Die Säure des Baumwollsamenöls absorbirt mehr Jod. Wenn die Jodzahl mehr als 94 ist, kann man mit Bestimmtheit behaupten, dass dasselbe gefälscht ist. Die Analyse ist bequem. A. wurde nur durch das Sammeln der Bleiseife und die Uebertragung in das Fläschchen aufgehalten, wobei ein kleiner Verlust unausbleiblich ist. Deshalb ist der Oelsäuregehalt des Fettes wahrscheinlich grösser, als ihn die Analyse beweist. Die Jodzahl der Oelsäure des Schweinefettes ist 94, die des Baumwollsamenöls 136. Aus den Mittelzahlen, welche man in Gemengen beider erhält, kann man somit berechnen, wieviel von beiden Oelsäuren vorhanden ist. A. hat gefunden, dass das künstliche Baumwollsamenöl 70 % Oelsäure enthält, und man kann somit auch die Menge des letzteren finden. In einem Muster war

*) Le Stazione speriment. agric. ital. 27. Durch Milchzeitung 18, 1033
**) Apotheker-Ztg. 5, 28.
***) Chemiker-Ztg. 14, 93—94.

z. B. die Jodzahl 115, was 50 % Baumwollsamenölsäure entspricht. Die totale Oelsäure des Musters, durch Titriren gefunden, war 60 %, die Hälfte davon = 30 % Oelsäure aus Baumwollsamenöl; da 70 % Oelsäure 100 des letzteren entsprechen, so entsprechen 30 ca. 43 % Baumwollsamenöl.

Nachweis von Baumwollsamenöl im Schmalz nach Taylor*). Man löst 8 g der Mischung in 20 cc Petroläther und erwärmt gelinde bis zur Lösung, filtrirt, stellt das Filtrat in Eiswasser. Nach 20 Minuten hat sich das Schmalz ausgeschieden, während Baumwollsamenöl gelöst bleibt und durch Verdunsten des Petroläthers erhalten wird.

Nachweis von Baumwollensamenöl in Schweinefett. Frank. P. Perkins**) giebt in ein Porzellanschälchen 0,02 bis 0,03 g Kaliumbichromat, einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 0,5 g des fraglichen Fettes, rührt herum, fügt etwas Wasser hinzu und rührt wieder herum. In Gegenwart von Baumwollensamenöl wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, welche Reaction die grüne Farbenreaction anzeigt. Reines Fett soll nach Autor das Bichromat nicht reduciren. Versuche mit anderen Oelen hat Autor noch nicht angestellt.

Bromabsorption der fetten Säuren und die Anwendung dieser Methode zur Prüfung des Schweinefettes auf vegetabilische Oele von Georges Halphen***). Man bedarf hierzu folgender Lösungen:

1. einer Mischung von 20 cc Natronlauge (36° B.) mit 980 cc Wasser, welcher 2 g Eosin hinzugesetzt ist;
2. einer Bromlösung von bekanntem Gehalte.

Zur Einstellung der Eosinnatronlauge mit der Bromlösung giebt man in ein Glas von ca. 125 cc Inhalt 20 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc Bromlösung und setzt nach und nach von der Eosinnatronlauge aus graduirter Bürette unter jedesmaligem Umschütteln soviel hinzu, bis die Flüssigkeit von rothbraun durch fast weiss in ein bleifarbenes Aussehen übergegangen ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter Lauge entsprechen dann 10 cc Bromlösung. Zur Ausführung der Prüfung der Fettsäuren verfährt man wie folgt:

In ein Glas von 250 cc Inhalt bringt man 20 cc Schwefelkohlenstoff, 1 g der zu prüfenden Fettsäuren und einen Ueberschuss von Bromlösung. Man schüttelt gut um und lässt einige Zeit stehen. Nach 15 Stunden ist die Absorption vollendet, worauf dann mit Eosinnatronlauge zurücktitrirt wird. Die anfänglich bräunliche Masse wird blasser und blasser, zuletzt hat man eine weisse schaumige Flüssigkeit vor sich, die auf Zusatz einiger weiterer Tropfen der Eosinnatronlauge rosa gefärbt wird. Man notirt die Anzahl Cubikcentimeter der verbrauchten Lauge (= n).

---

*) The Analyst, 15, 96.
**) Analyt 1890, 187, 51.
***) Journ de Pharm. et de Chim. 1889, 20, 247.

Ist die Menge des bei Beginn der Operation zugesetzten Broms = P und p der Bromwerth von 1 cc Eosinlauge, so muss die Menge des absorbirten Broms P—np betragen.

Die vegetabilischen Oele absorbiren bedeutend mehr Brom als reines Schweinefett; ihre Gegenwart lässt sich daher leicht mit Hülfe der angegebenen Methode feststellen.

Fleischwaaren.

H. Beu*) bemerkt betreffs des *Einflusses des Räucherns* auf die *Fäulnisserreger* bei der *Conservirung von Fleischwaaren*, dass in vielen untersuchten geräucherten Fleischwaaren zahlreiche Keime von Bakterienarten aufgefunden seien und dass selbst Fleischconserven, welche bei höherer, oft 100° überschreitender Temperatur geräuchert zu werden pflegen, häufig entwicklungsfähige Bakterienkeime enthielten. B. suchte ferner zu ermitteln, ob dem Räuchern an und für sich ein fäulnisswidriger, resp. die Keime zerstörender Einfluss zukomme. Die Ermittelungen führten zu dem Ergebniss, dass der heisse Rauch entschieden eine stark desinficirende Wirkung besitzt; die Desinfection scheint aber keine nachhaltige zu sein. In den meisten Fällen reicht die übliche Dauer der Räucherung hin, um die schnell verflüssigenden Fäulnisserreger zu tödten oder ihre Wirkung wenigstens abzuschwächen, die nicht — resp. nicht rasch verflüssigenden Bakterien bedürfen einer Räucherungsdauer, um zerstört zu werden, die den Geschmack der Fleischconserven zu sehr beeinflussen würde. Einsalzen vor dem Räuchern erhöht, wie es scheint, die Haltbarkeit der Fleischconserven sehr.

Backwaaren.

Gelegentlich einer gerichtlichen *Begutachtung von Eiernudeln* hat sich S. Bein**) sehr eingehend mit diesem Gegenstand befasst. Veranlasst wurden diese Ausführungen durch die Ansicht einer Polizeibehörde, nach welcher Eiernudeln als nicht eihaltig zu beanstanden seien, wenn sie weniger wie 1 % Fett enthalten.

Zwei vom Gericht gelieferte Nudelproben und eine zu Versuchszwecken hergestellte ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Wasser	12,88	12,14	13,00 %
Stickstoff	1,77	1,88	1,73 „
Proteïnstoffe (= Stickstoff x 6,25)	11,04	11,75	10,75 „
Fett (soweit die vorhand. Substanz ein sicheres Resultat ermitteln liess)	0,72	0,71	0,83 „
Stickstofffreie Extractivstoffe	74,45	74,51	74,54 „
Asche	0,91	0,89	0,88 „

*) Centralblatt für Bakteriologie und Parisitenkunde 1890, 8, 513—20, 545—53.

**) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. und Hygiene 1890, 4, 47.

Pikrinsäure und ähnliche künstliche Farbstoffe waren nicht nachzuweisen.

Was nun zunächst den Fettgehalt anlangt, so giebt dieser keinen Anhaltspunkt zur Begutachtung eihaltiger Backwaaren, da er sich zusammensetzt aus dem Fettgehalt des Weizenmehles und dem des Eies, und im Weizenmehl, je nach dem Feinheitsgrade, zwischen 0,32 und 0,54 % schwankt. Auch die Proteïnstoffe, der Wassergehalt und das Cholesterin sind nicht geeignet für den Nachweis von Ei, da diese Körper gleichfalls im Weizenmehl, und zwar in wechselnder Menge, vorhanden sind. Dagegen eignet sich das Lecithin und weiterhin die Glycerinphosphorsäure, nach den Versuchen des Verfassers, sehr gut zur Erkennung von Ei in Backwaaren. Im vorliegenden Falle wurden die Nudeln mit Aether ausgezogen und das erhaltene Fett mit Salpeter verascht. In der Asche wird die Phosphorsäure in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Die untersuchten Nudelproben gaben 0,018 % ätherlösliche Phosphorsäure, was einem Zusatze von 150 kleinen Eiern zu 100 kg Nudeln entsprechen würde*).

Auf Grund dieser Untersuchungen gab der Verfasser folgendes Gutachten ab:

1. Ei ist in den fraglichen zwei Nudelproben enthalten und demgemäss die Bezeichnung „Eiernudeln“ für dieselben zulässig.
2. Eine künstliche Färbung und speciell eine solche mit Martiusgelb ist nicht nachgewiesen.
3. Martiusgelb kann — zum Färben von Nahrungs- und Genussmitteln benutzt — zur Zeit vom gesetzlichen Standpunkte als gesundheitsschädlich nicht angesehen werden.

Diesem Gutachten schloss sich das vom Gericht eingeholte Superarbitrium an.

Ueber den Nachweis der Dotterfarbstoffe von S. Bein**). Schon vor Jahren hat Thudichum in den Eidottern gelbe Farbstoffe, die Luteïne, nachgewiesen. Nach den Angaben desselben sind sie durch Aether, Alkohol und Chloroform ausziehbar, werden mit Salpetersäure zuerst blau, dann gelb gefärbt und zeigen im Spektrum 2 bis 3 charakteristische Streifen. Versucht man aber die Reaction auf eihaltige Gegenstände anzuwenden, die längere Zeit mit Licht und Luft in Berührung waren, so nimmt man wahr, dass diese Reaction mit der Zeit immer schwächer wird und schliesslich ganz verschwindet, je länger die Aufbewahrung an Licht und Luft dauerte. Eine besondere Beschleunigung der Abnahme der Reaction tritt bei stattgehabter Temperaturerhöhung

*) Nach Gobley enthält Eigelb 1,2 % Glycerinphosphorsäure und 7,2 % Lecithin. Lecithin enthält 3,84469 % Phosphor, Glycerinphosphorsäure 18,04 %. Demnach darf man aus je 1,12902 Phosphorsäure, entsprech. 0,49329 g Phosphor, welche in dem mit Salpeterzusatz veraschten Aetherextract gefunden, auf 100 g Eidotter schliessen, s. auch Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 443.

**) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 421.

ein. Bei Bein's diesbezüglichen Untersuchungen ergab sich ganz deutlich, dass diese Farbstoffe schon an der Luft Veränderungen unterworfen sind, welche mit der Zeitdauer und der Intensität des einwirkenden Lichtes und wahrscheinlich auch mit der Menge der mit den Farbstoffen in Verbindung stehenden verschiedenartigen organischen Stoffe in ungünstiger Weise zunehmen. — Es ergiebt sich für die Untersuchung z. B. von Backwaaren hieraus folgende beachtenswerthe Thatsache: Aus einem Nichteintreten der Thudichum'schen Farbenreaction darf unter keinen Umständen auf die Abwesenheit von Eistoffen geschlossen werden, ebensowenig wie in manchen Fällen — namentlich beim Vorhandensein einiger stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte — von dem Eintreten einer Blaufärbung bei Berührung mit Salpetersäure auf die Anwesenheit von Eifarbstoffen bezw. Eisubstanz mit Sicherheit zu folgern ist.

Kowalkowsky*) hat Versuche angestellt über *Nährwerth und sonstige Eigenschaften von Brot*, hergestellt aus Mischungen von gutem mit verschimmeltem Mehl. K. fand, dass der Albumingehalt herabgedrückt wird bei grösserem Zusatz von verdorbenem Mehl, der Wassergehalt dagegen abnorm erhöht wird. An trockenen Orten aufbewahrt, zeigt solch' Brot sehr bald Schimmelbildung an der Oberfläche, im Innern waren Sporen von *Mucor Mucedo*, die beim Backen nicht zerstört waren. K. hält solch' Brot für gesundheitschädlich.

Röser**) berichtet über *Brot mit grossen schwärzlichen Flecken*, herrührend von *Mucor stolonifer*. Das Mehl, welches zum Brot verwendet war, wurde auf sterilisirtes Brot geimpft und es entwickelten sich darauf Schimmelvegetationen, die hauptsächlich Penicillium glaucum, aber auch Mucor stolonifer enthielten. Indess konnte das Mehl nicht die Ursache der Verunreinigung des Brotes sein, weil die Sporen der Backtemperatur nicht widerstehen, dagegen liess sich nachweisen, dass Fliegen von benachbarten Düngerhaufen Keime auf die fertigen Brote übertragen hatten.

Thee.

Verfälschung des Thees in China von Riche***). Verfasser untersuchte echte und verfälschte Theesorten, und kam zu dem überraschenden Resultate, dass zwischen ersteren und letzteren hinsichtlich des Aschengehaltes nur so geringe Unterschiede bestehen, dass aus der Bestimmung des Aschengehaltes auf eine Verfälschung nicht geschlossen werden kann.

	lösliche Asche	unlösliche Asche	Gesammt-Asche
Verfälschter Thee . .	2,52	3,98	6,50
„ „	2,83	3,52	6,35

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 145—46.

**) Journal de Pharmacie et de Chimie 1890, 22, 151.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 21, No. 1.

	lösliche Asche	unlösliche Asche	Gesammt-Asche
Verfälschter Thee . .	2,70	3.90	6,60
Echter thé impérial . .	3,33	3,25	6,58
Hyson-Thee	3,63	2,15	5,78

Wie die Bestimmung des Aschengehaltes, so lieferte auch die des Gerbstoffes keine Anhaltspunkte zur Feststellung einer Fälschung. Die Gerbstoffbestimmung, welche durch Fällung als Zinktannat und Titrirung mit Jod ausgeführt wurde, führte zu folgenden Zahlen:

Verfälschter Thee	12,60 %	Gerbstoff
„ „	12,15 „	„
„ „	11,90 „	„
Echter thé impérial	13,50 „	„
Hyson Thee	16,80 „	„

Zweifellose, für die Fälschung sprechende Resultate gab die Bestimmung des Theïngehaltes.

Es wurden erhalten krystallisirtes Theïn:

	nach der Kalk-Methode	nach der Bleioxyd-Methode
Echter thé impérial . . .	1,480 %	2,250 %
Echter Hyson-Thee . . .	1,235 „	1,800 „

Die verfälschten Theesorten dagegen lieferten nach keiner der zwei Methoden eine krystallisirte Substanz; es hinterblieb vielmehr eine viskose, grünliche Masse. Riche schloss hieraus mit Recht, dass diese Theesorten von Thea chinensis nicht abstammen. Zwischen den Fingern zerrieben, gaben die verfälschten Sorten an dieselben einen grünlich-braunen Farbstoff ab, welcher durch Schwefelsäure entfärbt, durch Alkalien gebläut wurde. Mit Kali erhitzt, gab der Farbstoff ein Product, welches in saurer Lösung durch Eisensalze blau gefärbt wurde. Es geht daraus hervor, dass dieser Thee mit Berlinerblau gefärbt war. Ueber die Abstammung der zur Herstellung falschen Thees verwandten Blätter konnte sich E. Collin, welcher sich eingehend mit dem mikroskopischen Studium der verfälschten Waare befasste, nicht klar werden; die mikroskopischen Befunde sprachen für keine der bis jetzt als Fälschmaterialien bekannten Pflanzen, auch nicht für Chloranthus inconspicuus und Spiraea salicifolia, welche von Girard bezw. Bentham und Hooker als Verfälschungsmaterialien angesehen werden. Bezüglich der Chloranthus inconspicuus bemerkt L. Reuter, dass die Blätter und Blüthen derselben echtem Thee weniger deshalb zugemischt werden, um eine Verfälschung durch Gewichtsmehrung herbeizuführen, als vielmehr, um dem Thee einen angenehmen Geruch zu verleihen (vergl. Flückiger, Pharmakognosie, und Möller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel 1886, p. 21). Die Angabe von Riche, dass der von den Blättern abgeriebene Farbstoff durch H_2SO_4 entfärbt und auf Zusatz von

Alkali wieder gebläut wurde, ist dahin zu commentiren, dass concentrirte Schwefelsäure allerdings Entfärbung des Berlinerblaues hervorruft, während auf tropfenweisen Zusatz von Kalilauge wieder Bläuung eintritt. Anders liegt die Sache, wenn verdünnte H_2SO_4 angewandt wird; dieselbe entfärbt Berlinerblau bei gewöhnlicher Temperatur nicht; setzt man zu der stark schwefelsauren Mischung aber einen Ueberschuss von Kalilauge, so tritt Entfärbung ein; die scheinbaren Widersprüche werden daher durch vorsichtige und verständige Anwendung der Reagentien aufgeklärt.

Zur Frage über die Expertise von gefälschtem und gebrauchtem Thee. In einer sehr ausführlichen. durch zahlreiche Abbildungen vervollständigten Abhandlung bespricht W. A. Tichomirow*) eingehend die Unterschiede zwischen echtem chinesischen Thee, Koporischem oder Iwanthee und Rogoschkischem Thee. Unter Koporischem oder Iwanthee versteht man die Blätter von Epilobium angustifolium. Rogoschkischer Thee ist ein solcher Thee, der schon einmal gebraucht, dann getrocknet und vielfach mit gebranntem Zucker gefärbt und anderen Substanzen gemischt ist. Leider gestattet der Raum nicht, näher auf die interessanten Ausführungen des Verfassers einzugehen, es mag noch bemerkt werden, dass sich in jüngster Zeit verschiedene aus dem Kaukasus stammende Theesurrogate rasch zu verbreiten anfangen. Hierhin gehören die Blätter von *Vaccinium Arctostaphylus L.* (Batumscher Abchasischer Thee), ferner Imeretinscher oder Armenischer Thee, Blätter von unbekannter Abstammung, schliesslich Bourbonscher Thee (Folia Faham oder Faam) von Angrecum Fragrans.

J. Kozai**) berichtet, dass *grüner und rother Thee* sich nur durch die Verschiedenheit in ihrer Behandlung unterscheiden. Drei aus derselben Quelle stammende Producte hatten folgende Zusammensetzung:

	Unpräparirt	Roth	Grün
Eiweisskörper	37,33 %	38,90 %	37,43 %
Cellulose	10,44 „	10,07 „	10,06 „
Aetherlösliches	6,49 „	5,82 „	5,82 „
Lösliche, stickstofffreie Stoffe	27,86 „	35,39 „	31,43 „
Asche	4,97 „	4,93 „	4,92 „
Theïn	3,3 „	3,3 „	3,2 „
Tannin	12,91 „	4,89 „	10,64 „
In warmem Wasser lösl. Stoffe	50,97 „	47,23 „	53,74 „
Gesammt-Stickstoffgehalt .	5,97 „	6,22 „	5,99 „
Eiweiss-Stickstoff	4,11 „	4,11 „	3,94 „
Theïn- „	0,96 „	0,96 „	0,93 „
Amid- „	0,91 „	1,16 „	1,13 „

*) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 29, 449.

**) J. Tokio Chem. Soc. 10, No. 8; und Chemiker Ztg. 1890, 14, Rep. 109.

Nach Paul und Cownley*) betrug der *Theïngehalt* in verschiedenen, von Händlern bezogenen Theesorten 2,93—3,93 %, von chinesischem Thee 2,42—3,78 %, von japanischem 2,6—2,93 %, von Java Pecco 3,41—4,1, von Java Pecco mit Souchong 3,16 % bezogen auf Trockensubstanz. Eine Abhängigkeit des Preises vom Theïngehalt war nicht zu erkennen.

Kaffee.

Julian E. Walter**) macht Mittheilungen über den *Procentgehalt des Kaffees an Coffeïn bei verschiedenen Kaffeesorten;* seine Untersuchungen beziehen sich auf ungeröstete Waare.

Java	0,89 %	Coffeïn
Liberia Java	1,08 „	„
Salvador	1,01 „	„
Costa Rica	1,24 „	„
Mocha	0,54 „	„
Peabery oder Fenroll Kaffee .	0,77 „	„
Rio	1,12 „	„

Durch's Rösten erleidet das Coffeïn einen Verlust von 0,04 %.

de Molinari***) bringt zur *Erkennung von Cichorie in gemahlenem* Kaffee eine Probe in ein Spitzglas mit Wasser; Kaffee schwimmt oben und wird schwer benetzt, Cichorie dagegen saugt sich schnell mit Wasser an und sinkt zu Boden. Aether entzieht Cichorie nur 6 Theile, Kaffee dagegen 15—16 Theile, Alkohol Kaffee 26 %, Cichorie dagegen 67 % der Trockensubstanz. Unterm Mikroskop zeigt Cichorie Luftröhren und Gefässbündel, welche man beim Kaffee nie findet.

C. Kornauth†) berichtet, dass *Cichorien und Feigen als Kaffeesurrogate* verhältnissmässig hohen Nährwerth besitzen, der beim Rösten etwas vermindert wird. K. hält das Rösten für unzweckmässig, empfiehlt Trocknen bei 100°. Im Handel vorkommende Proben von gerösteten Cichorien mit mehr als 8 % Feuchtigkeit lassen auf absichtlichen Wasserzusatz schliessen. Die wasserreichen Präparate waren oft mit Schimmelpilzen durchsetzt. Eine „Matta“ des Feigenkaffees kommt in Wien in den Handel, welche aus Birnen, Rüben, Zwetschenkernen etc. besteht. K. giebt noch Beschreibungen von mikroskopischen Bildern von Feigenkaffee und Birnenmehl. Für ersteren ist charakteristisch die Gegenwart von milchführenden Zellen und Haaren.

Künstliche Kaffeebohnen von Eduard Hanausek††). In einem Erlasse des preussischen Handelsministers (Köln. Zeitg. 1889,

*) Pharm. Journal and Transactions 1048, 61.

**) Pharm. Record. 1890, X, 9, 176.

***) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 203.

†) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, Heft 8.

††) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hygiene 1890, 4, 25.

No. 186), in welchem vor dem „Kunstkaffee von Gassen“ gewarnt wird, ist die Zusammensetzung dieses Ersatzmittels auf Grund einer Analyse wie folgtangegeben: „Wasser und Feuchtigkeit 2,26 %, Aetherextract 2,78 %, stickstoffhaltige Bestandtheile 11,46 %, Wasserextract 27,58 %, Zucker 1,94 %, Asche 1,77 %, Coffeïn 0,55 %. Gesundheitsschädliche Metalle sind nicht nachgewiesen. In der Glasur findet sich sehr viel (Eisen blau färbender) Gerbstoff mit Harz. Der hohe Stickstoffgehalt rührt von Lupinen, das Coffeïn aus Kolanüssen her“. Der Verfasser hat den Kunstkaffee Gassen's einer mikroskopischen Prüfung unterworfen und festgestellt, was bisher nicht beobachtet wurde, dass in diesem Kunstproduct neben Mahlproducten von Cerealien und Leguminosen thatsächlich Gewebereste der natürlichen gerösteten Kaffeebohnen enthalten sind, was insbesondere die sehr deutlich wahrnehmbaren und in ihren Formen bekannten Sklerenchymzellen der echten Kaffeebohnen erkennen lassen. Die aufgefundenen Gewebereste zeigen wenig Deformationen, waren (in Wasser präparirt) gelb, gelblich-grün bis gelbbraun gefärbt, die Zellräume theilweise noch mit ursprünglichen Inhaltsmassen gefüllt. Es dürfte demgemäss die Annahme, dass der Coffeïngehalt nur durch directen Zusatz von Coffeïn bedingt erscheint, nicht vollkommen zutreffen, sondern das Vorhandensein dieses Alkaloïdes zumeist seine Begründung in der Anwesenheit echten Kaffees finden. Ueber den Coffeïngehalt des Kunstkaffees weichen die Angaben sehr von einander ab. So will Fricke 0,94 % Coffeïn darin gefunden haben — nahezu so viel wie in reinem gebrannten Kaffee überhaupt, nämlich 0,97 % —, während Portele 0,071 % Coffeïn darin bestimmt hat. Hanausek erklärt diese grossen Schwankungen des Coffeïngehaltes dadurch, dass einerseits die einzelnen Bestandtheile nicht genügend gemischt wurden, andererseits indessen der zugesetzte Kaffee nicht von derselben Güte war. Die Eingangs erwähnte Ansicht, dass der Coffeïngehalt dieses Productes durch einen Zusatz von Kolanuss erreicht sei, steht mit den bisherigen Beobachtungen nicht im Einklang. Ueber einige in Gassen's Kunstkaffee enthaltene Stoffe stellt der Verfasser Mittheilungen in Aussicht und empfiehlt zum Schluss, mit Recht, den Vertrieb der Surrogate für Nahrungs- und Genussmittel auch ihrer Form nach im Handel zu beschränken.

Weiterhin berichtet Eduard Hanausek*) über *künstliche Kaffeebohnen und Gesundheitskaffeewürze.* Gelegentlich einer Besprechung der „Internationalen Ausstellung für Hausbedarf und Nahrungsmittel in Köln 1891“ erwähnt der Verfasser zunächst eine Bohnenerzeugungsmaschine von J. Heckhausen und Weies in Köln und geht alsdann auf eine eingehende, durch mikroskopische Abbildungen erläuterte Beschreibung von „Gassen's künstlichen Kaffeebohnen“ und auf die „Kunstkaffeebohnen von Martin van Look“ über. In diesen künstlichen Kaffeebohnen finden sich Gewebereste von Mahlproducten aus Getreide und Hülsenfrüchten,

*) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. u. Hygiene 1890, 4, 172.

aber selten die Elemente der natürlichen Kaffeebohnen. Das Product Gassen's stellt braun bis schwarzbraun gefärbte, glänzende, 12 mm lange, 8 mm breite und 4 mm dicke, länglich eirunde Bohnen dar, die auf der oberen Fläche eine gerade, in der Mitte der Bohne bis 2,5 mm breite, matte Rinne haben, die der Spalte der echten Kaffeebohne entsprechen soll. Die Rinne reicht nicht an das Ende der Bohne; eine Pressnaht ist meist am Umfange zu erkennen. Der firnissartige Ueberzug ertheilt den Bohnen die glänzende Oberfläche; auf der Bruchfläche der Bohne sieht man die im Innern vorkommende, mehr oder minder flache Höhlung. Das Volumengewicht bestimmte der Verfasser zu 1,254 (nach Portele beträgt es 1,144). Gebrannter echter Kaffee hat nach Pade 0,5 bis 0,653. Gassen's Kunstkaffeebohnen sinken sehr rasch im Wasser unter, von 100 bleiben nur 2 bis 3 an der Oberfläche, während gebrannte echte Bohnen schwimmend bleiben. Die Kunstkaffeebohnen Martin van Look's sind licht chocoladenbraun gefärbt (heller als die oben erwähnten); glänzend, 11 bis 12 mm lang, 9 mm breit und 4 bis 5 mm dick. Diese mehr eliptischen als eirunden Bohnen haben auf der oberen Fläche eine gerade bis 2 mm weite, in der Mitte etwas verbreiterte Furche, deren Lage wechselnd ist: central oder seitlich. Einzelne Bohnen sind auf der Seite der Furche nicht eben, sondern zwischen Furche und Rand wulstig. Die Pressnaht ist undeutlich, selten recht scharf. Die glänzende, schwarzbraune Lackschicht der Oberfläche erstreckt sich bei manchen Bohnen oft bis in eine beträchtliche Tiefe. Das Volumengewicht beträgt 1,150, im Wasser sinken sie langsam. Unter 100 dieser Bohnen bleiben 3 bis 4 schwimmend. Im Innern sind sie bis zu $^1/_5$ der Dicke hohl. Sie erweichen nur im kochenden Wasser, bleiben aber intact, quellen nur wenig an und zerfallen nicht; dem Wasser ertheilen sie eine gelblich-braune Färbung. Martin van Look hat auch eine „Gesundheitskaffeewürze“ zum Gebrauche angeboten. Es ist ein dunkelchocoladenbraunes, nicht einfarbiges Pulver, das, auf Wasser geworfen, sich bis auf einige Bestandtheile sofort zu Boden setzt. Kaltes Wasser färbt sich durch das Pulver gelb: das im Wasser gekochte Pulver giebt eine braune Flüssigkeit, die, wenn warm, entfernt nach echtem Kaffee riecht; der Geschmack ist brenzlich. Die Bestandtheile sind im wesentlichen dieselben, wie bei den Kunstkaffeebohnen. Am Schluss seiner Ausführungen bemerkt der Verfasser nochmals, dass es zur Vermeidung einer absichtlichen Irreführung der Consumenten und vielleicht auch im Interesse der Producenten anerkannter, brauchbarer Surrogate dringend geboten sei, eine schärfere Controlle beim Vertriebe von Nahrungs- und Genussmitteln und deren Surrogaten durch gesetzliche Bestimmungen auch dahin zum Ausdruck zu bringen, dass besonders auf die im Handel zulässige Form der Surrogate Beschränkungen festgesetzt werden, die eine betrügerische Täuschung möglichst erschweren.

Theodor Waage*) nimmt Bezug auf diese von Hanausek veröffentlichten Artikel über *künstliche Kaffeebohnen* und weist nach, dass Hanausek, welcher in dem Kunstproduct den Gehalt an natürlichen gerösteten Kaffeebohnen *zuerst* beobachtet zu haben glaubt, sich bezüglich dieser seiner Annahme im Irrtum befindet, da bereits früher von Waage diese Beobachtung gemacht und seiner Zeit veröffentlicht worden ist. Nicht einverstanden mit der weiteren Behauptung von Hanausek, welcher die grossen Schwankungen des Coffeïngehaltes dadurch zu erklären sucht, dass er eine ungenügende Mischung der einzelnen Bestandtheile, sowie Zusatz von Kaffee von verschiedener Güte annimmt, sucht Waage den Grund der Schwankungen des Coffeïngehaltes in einem eventuellen Zusatz von reinem Coffeïn ausser den echten Kaffeebohnen.

C. Kornauth**) hat *künstliche Kaffeebohnen*, welche echten täuschend ähnlich waren (spec. Gew. 1,26), im Mittel je 0,3 wogen, analysirt und seinen Zahlen diejenigen der neueren Analysen zur Seite gestellt:

	Künstliche Kaffeebohnen					Gerstenkaffee	
	W Kisch	C. Fricke	Stutzer u. Reitmair	Monheim u. Gilmer	K. Portele	C. Kornauth	
Wasser	5,14	—	8,8	2,26	1,46	3,45	6,41
Proteïn	10,75	17,90	—	11,46	13,93	9,38	10,56
Fett	2,19	2,03	–	2,78	3,80	3,25	1,04
Cellulose	3,96	10,83	—	—	15,83	4,25	10,56
Zucker	—	1,99	—	—	0,71	6,18	—
Extractivstoffe	76,76	64,04	—	1,94	63,30	70,13	68,36
Asche	1,20	2,27	1,1	1,77	2,53	3,36	3,04
Coffeïn	—	0,94	—	0,55	0,071	—	—
Wasserextract	29,88	24,85	34,34	27,58	21,53	31,20	34,37
In Zucker überführte Stoffe (durch verd. Schwefelsäure)	—	—	–	—	50,02	69,28	67,19

Die abweichenden Analysen-Resultate erklären sich aus den verschiedenen, zur Fabrikation verwendeten Materialien. Nach König bestehen dieselben aus Weizenkleie, nach Stutzer und Reitmair aus geröstetem Zucker, nach Fricke aus Zucker und Lupinenmehl, nach Hanausek aus Weizenkleie und den Abfällen der Fabrikation von weissem Pfeffer, nach Pavlicek aus gezuckerter Weizenkleie und nach Portele aus Zucker, Cerealien und Leguminosen. Nach Ansicht des Verfassers bestehen die künstlichen Kaffeebohnen aus geringwerthigem Gerstenzucker und Dextrin und sind nach dem Formen mit Fett und Zucker durch Rösten glacirt worden. Künstliche Kaffeebohnen sinken, unab-

*) Apoth.-Ztg. V, 1890, 219.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 195.

hängig von dem Fettungsgrade, in Alkohol von 40 Vol.-% unter, während echte schwimmen.

Zur Unterscheidung der echten Kaffeebohnen von den künstlichen empfiehlt J. Samelson*) die Bohnen in der Richtung der Rinne auseinanderzubrechen; bei echten Bohnen bemerkt man hierbei — wenn der Kaffee nicht zu stark gebrannt ist — ein goldgelbes Samenhäutchen; bei stark gebrannten Bohnen ist dasselbe von dunklerer Farbe, aber stets mit Sicherheit zu erkennen. Um das Auseinanderbrechen des Kaffees zu erleichtern, empfiehlt es sich, die Bohnen einige Zeit in Aether liegen zu lassen; während sich die Naturbohnen nach dieser Behandlung sehr gut zerbrechen lassen, ist dies bei Kunstkaffee ohne Instrumente nicht möglich.

Die von Stutzer vorgeschlagene Unterscheidung von Kunstkaffee und echtem Kaffee mittels Aether, wonach der Kunstkaffee in Aether untersinkt, erklärt S. für unzuverlässig.

A. Stutzer**) bemerkt, dass die angegebene Probe auf *Kunstkaffee* durch Werfen in Aether nur zur vorläufigen Orientirung dienen soll, da die sofort untersinkenden Bohnen verdächtig sind. Die durch gebrannten Zucker beschwerten echten Bohnen sinken dabei ebenfalls sofort unter. Um minderwerthigem Kaffee ein besseres Aussehen zu geben, wird derselbe in den Kaffeebrennereien nach dem Brennen mit Zucker durch geringe Menge von Caput mortuum gefärbt und nach dem Abkühlen den Bohnen durch Zusatz von wenig Vaselinöl ein schwach glänzendes Aussehen gegeben.

Die Resultate der Untersuchung von drei aus der Fabrik von C. Teichmann in Gipsersleben stammenden *Kaffeepräparaten* theilt R. Wolffenstein***) mit.

E. Niederhäuser†) berichtet über ein *Kaffee-Präparat* einer Altonaer Fabrik mit der Bezeichnung *„Echt holl. Javakaffee mit Zusatz"*. Das Präparat hat einen Oelgeruch und schwarzbraune Farbe, der daraus bereitete Kaffee hat einen unangenehmen und fettigen Geschmack. Der Kaffee enthielt fast die doppelte Menge an durch Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffen, als reiner Kaffee, und die Asche enthält viel Kieselsäure, während reiner Kaffee fast kieselsäurefreie Asche liefert. Das Präparat scheint mit Cerealien versetzt zu sein. Unter dem Mikroskop konnten Cerealien und Cichorien jedoch nicht ermittelt werden.

F. Wallenstein††) macht über *Kaffeeappreturen* Mittheilungen. Die Analysen einer Collection von Farb- und Appreturmitteln, wie sie in Triest zur Qualitätsverdeckung von Kaffee-

---

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 482.

**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 549.

***) Zeitschr f. angew. Chemie 1890, 84.

†) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 57.

††) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1890, 4, 101.

sorten verwendet werden, ergab, dass die Grundlage aller dieser Mittel Federweiss (Talk) ist; es war mit verschiedenen Farbstoffen angefärbt oder gemischt. Folgende färbenden Substanzen wurden nachgewiesen:

Roth: Eisenoxyd.
Orange: Basisches Bleichromat und Orange II.
Gelb: Eisenhydroxyd, Chromgelb, Azogelb.
Grün: Malachitgrün, Methylgrün.
Blau: Berlinerblau, Turnbull's Blau, Ultramarin.
Grau und Schwarz: Gerbsaures Eisenoxyd, Graphit und Kohle.

Zur Erzielung einer grossen Reihe von Farbtönen waren die genannten Farbstoffe mehr oder minder intensiv angefärbt und in der mannigfaltigsten Weise zusammengestellt. Um den rohen Kaffeesorten ein künstliches, gefälliges Aussehen zu geben, werden sie mit den besprochenen pulverigen Substanzen in entsprechenden Vorrichtungen längere Zeit zusammengeschüttelt. Die gefärbten Talk- oder Graphitschüppchen beeinflussen auf diese Weise die ursprüngliche Farbe der Kaffeebohnen, und der Gesammteindruck ist der, dass matte, minderwerthige Kaffeesorten in andersgefärbte, glänzende Sorten verwandelt erscheinen. Bei der Untersuchung von Kaffeesorten auf künstliche Färbung gelangt man nach den Erfahrungen des Verfassers leichter zum Ziel durch die Untersuchung des abgeriebenen Staubes als durch Extraction der Bohnen.

Cacao. Chocolade.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betreffend die Untersuchung und Beurtheilung von Cacao und Chocolade *).

I. Definition der Begriffe.

1. Cacaomasse (Pure pâte) erhält man durch Rösten, Entschälen, Mahlen und Formen der natürlichen Cacaobohne.

2. Entölter Cacao (Pulver) ist Cacaomasse (1), welche in geschmolzenem Zustande etwa der Hälfte ihres natürlichen Cacaofettes durch Abpressen beraubt und darauf gepulvert und gesiebt wurde.

3. Lösliche Cacaopulver sind entölte Cacaos (2), welche behufs Aufschliessung der Zellfaser und Ueberführen der Eiweisssubstanz in eine lösliche Modification (Peptone und Alkalialbuminate) einer Behandlung mit Ammoniak, kohlensauren Alkalien oder Dampfdruck ausgesetzt worden sind.

4. Cacaopulver ohne weitere Bezeichnung ist ganz oder theilweise entölte gepulverte Cacaomasse (1) ohne irgend welchen Zusatz als event. die bekannten und erlaubten Gewürze (Vanille, Vanillin, Zimt u. s. w.).

5. Chocolade ist reine Cacaomasse, mit Zucker verarbeitet, geformt oder gepulvert. Irgend welche andere Beimischungen (Gewürze, Mehle u. s. w.) müssen auf der Packung bezeichnet sein.

6. Couverture oder Tunkmasse, sowie

7. Chocolat à la noisette u. s. w. werden auf verschiedenste Art unter Zusatz von Mandeln, Haselnüssen, Cacaobutter u. s. f. hergestellt.

II. Untersuchung.

Vorbemerkung: Die Probe wird stets in fein geriebenem (geraspeltem)

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1890, 28, 147 u. 155.

Zustande in Arbeit genommen und gut verschlossen aufbewahrt. Für eine Handelsanalyse oder vollständige Werthbestimmung sind:

1. Unbedingt auszuführen:

a) Mikroskopische Prüfung auf fremde Stärke (Mehl), Cacaoschalen, Cichorien u. s. w.

b) Quantitative Bestimmung von Feuchtigkeit (bei Cacaopulver), Asche, Fett und Zucker (bei Chocolade), Rohfaser.

c) Prüfung auf Geschmack, Geruch und Farbe der mit Wasser aufgekochten Probe; und des Bruches bei geformter Chocolade und Cacaomasse.

2. Bedingt festzustellen:

a) Quantitativ: Theobromin, Gerbsäure (spec. bei Eichelcacao), Stärke.

b) Qualitativ: Fett und Aschenanalysen (kohlensaure Alkalien, Erdfarben: Bolus, Eisenocker).

Mikroskopische Prüfung. Die fein gepulverte Probe wird mit Aether zwei- bis dreimal ausgezogen (entfettet), dann mit Wasser angerührt und ein Tropfen davon mit gleich viel Jodlösung auf den Objectträger gebracht. Vergrösserung 200 bis 500. In zweifelhaften Fällen Messen der Stärkekörner.

Feuchtigkeit. In kleinen Uhrschälchen, auf denen man etwa 2 g Substanz in dünner Schicht ausbreiten kann, zu bestimmen. Trocknen bei 105° C. bis zum constanten Gewicht, dann sehr rasch wägen.

Asche oder unorganische Substanz. Directes Verbrennen in offener Platinschale, Weissbrennen bei ganz kleiner Flamme, Befeuchten der Asche mit Ammoncarbonat und nochmalig schwaches Glühen.

Fett. Die Probe wird möglichst kalt mit Sand gemischt, im Soxhlet'schen Apparat 6 bis 8 Stunden mit absolutem Aether ausgezogen, dieser alsdann abgedampft, das erhaltene Fett bei 100° nachgetrocknet und gewogen.

Zucker. Nach König II, p. 631.

Stärke. Nach James Bell, p. 89 wie folgt: Durch vierstündiges Kochen der fett- und zuckerfreien Probe, Invertiren der Stärkelösung mittels Schwefelsäure, Fällen der überschüssigen Schwefelsäure mit basisch essigsaurem Blei, Ausscheiden desselben durch Schwefelwasserstoff und Bestimmen des Zuckers im Filtrat durch Fehling'sche Lösung; oder:

Nach König II, p. 631.

Rohfaser. Nach dem bekannten Verfahren von Henneberg und Stohmann (König II, p. 349) zu bestimmen, aber auch da ist die bereits entfettete Substanz anzuwenden.

Fett, qualitativ. Nach Filsinger (Chemiker-Zeitung 1889, 13, 309). Der Schmelzpunkt wird nach Rühdorf (Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. u. Phys. 1872, 52) bestimmt und das Aufsteigen des Fettbläschens in der Capillare als eigentlicher Schmelzpunkt angenommen.

Asche, qualitativ. Prüfung auf: 1. mineralische Zusätze (Eisenocker, Bolus); 2. übermässige Anwendung kohlensaurer Alkalien zum Aufschliessen des Cacaos u. s. w.

III. Beurtheilung.

Gute Chocolade ist schön braun.

Röthliche lässt auf Färbung mit Karmin oder Erdfarben schliessen und ist dann gewöhnlich mehlhaltig, stark gezuckert und mit fremden Fetten versetzt.

Schwarze Chocolade kann Schalenzusatz erfahren haben, doch hängt der dunkle Ton solcher Waare oft auch nur von der verwendeten Cacaosorte und der mehr oder weniger weit getriebenen Röstung derselben sowie von häufig vorkommendem dunklen Colonialzucker ab.

Der Bruch einer reinen Chocolade ist — wenn die umgebende Temperatur nicht zu hoch war — hart, glasig. Die Prüfung desselben ist ein sehr gutes Hülfsmittel zur Beurtheilung einer Waare.

Scharf schmeckende Chocolade kann aus ordinären Cacaosorten allein, aber auch mit Schalenzusatz bereitet sein.

Grau gewordene oder fleckige Chocolade kann vollständig rein — nur Cacao und Zucker — sein; sie hat lediglich durch Feuchtigkeit, Alter oder Hitze gelitten.

Cacao und Chocolade, die beim Kochen dick (crêmeartig) werden, sind gewöhnlich mit Mehl, Stärke (auch Dextrin oder Gummi) versetzt.

Bei der mikroskopischen Prüfung vereinzelt aufgefundene Spiralgefässe beweisen noch nicht die Anwesenheit von Schalen, da in den Kotyledonen der Bohnen selbst auch solche Spiralgefässe vorkommen, wenn auch seltener als in den Schalen. Im Gegensatz zu früher oft aufgetauchten Behauptungen, die Cacaostärke werde durch Jodlösung nicht blau gefärbt, muss ausdrücklich erwähnt werden, dass dies beinahe ebenso leicht wie mit anderer (Reis-, Weizen- u. a.) Stärke geschieht.

Grenzzahlen.

1. für Cacaomasse:

Asche:	Maxim.	5,— %	(Porto Cabello = 4,65 %)
	Minim.	2,— „	(Surinam = 2,25 „)
Fett:	Maxim.	54,5 „	(Machala = 54,06 „)
	Minim.	48,— „	(Porto Cabello = 45,87 „)

2. Entölte Cacaopulver: Grenzzahlen aufzustellen ist hier nicht möglich, da der Aschengehalt um so höher ist, je weiter die Entfettung getrieben wurde. Es soll daher stets das Verhältniss zwischen Asche und Fett berücksichtigt und erstere auf nicht entfetteten Cacao umgerechnet werden, für welchen dann die Grenzzahlen unter 1 gelten.

3. Lösliche Cacaopulver: Es ist ein Zusatz kohlensaurer Alkalien bis zu 2 % im Maximum (auf das entölte Cacaopulver berechnet) gestattet, ein Mehr davon ist zu beanstanden. Im Uebrigen gilt das unter 2 Gesagte.

4. Cacaopulver ohne weitere Bezeichnung sind häufig mit Mehl, Zucker, Cacaoschalen u. s. w. versetzt und daher zu beanstanden, wenn sie nicht eine ihrer Zusammensetzung entsprechende Angabe auf der Packung tragen.

5. Für Chocolade lassen sich absolute Grenzzahlen vorläufig noch nicht aufstellen, wenigstens nicht für Fett und Zucker. Für gute Chocolade nimmt man durchschnittlich 50 bis 60 % Zucker, je nach Geschmack der Käufer, Preis und Qualität der Waare. Zucker und Fett dürfen in einer guten Chocolade nicht über 80 bis 85 % ausmachen, die übrigen 20 bis 15 % sollen fettfreie Cacaomasse sein. Wird der Gehalt an Zucker und Fett höher, so ist Cacaobutter — oder ein anderes Fett — behufs Einarbeiten von abnorm viel Zucker zugesetzt.

Der Aschengehalt einer Chocolade sollte 2 % nicht übersteigen und nicht unter 1 % bleiben. Ein höherer Aschengehalt deutet auf mineralische Zusätze, in Verbindung mit erhöhtem Rohfasergehalt auf Schalen, — weniger Asche auf Mehl, Fette, übergrossen Zuckerzusatz, — eine nach beiden Richtungen verfälschte Chocolade aber kann wieder normalen Aschengehalt aufweisen.

6. Bei Convertüre und 7. Chocolat à la noisette hat sich die Untersuchung lediglich auf den Nachweis schädlicher, unerlaubter Beimengungen zu beschränken.

C. G. Bernhard*) berichtet *über die Untersuchung von Cacao und Chocolade*. Nach einer kritischen Besprechung der Begriffe Chocolade, Cacaomasse und Cacaopulver im Sinne des österr. Gesetzes betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln u. s. w. vom 14. Mai 1879 und der vom Reichsschatzamte festgestellten Begriffe wendet der Verfasser sich den Verfälschungen zu. Hierhin gehören Chocoladen, die nur aus Cacaoabfällen, Fett (vegetabilischer und animalischer Abkunft), Zucker, Mehl, Gewürz und

*) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. und Hygiene 1890, 4, 121.

Farbstoff bestehen. Als hauptsächlich vorkommende Ersatzmittel für Cacaobutter werden vertrieben: Kokosnussbutter, geriebene Kokosnuss, Haselnüsse, Mandeln, thierische Fette aller Art, Margarine, Cotton- und Sesamöl u. s. w. Bei den billigen sogenannten Vanillechocoladen wird die Vanille oder das Vanillin oft ersetzt durch Tolubalsam, Storax, Perubalsam und Benzoëharz. Von den Untersuchungsmethoden bespricht der Verfasser 1. die Bestimmung der Feuchtigkeit, 2. die Bestimmung der Asche, 3. die Bestimmung des Fettes; der Verfasser betrachtet bei der Chocoladeuntersuchung die Fettbestimmung, und zwar mehr die qualitative Untersuchung als wichtigste Arbeit, 4. Bestimmung des Zuckers, 5. Bestimmung der Stärke, 6. die Cellulose- und Rohfaserbestimmung, 7. die Bestimmung des Theobromins, 8. die Bestimmung der Gerbsäure, 9. die mikroskopische Prüfung.

Auch M. Mansfeld*) bespricht die *Untersuchung von Cacaopräparaten.* Zur Werthbestimmung eines Cacaoerzeugnisses sind in der Regel folgende Bestimmungen mit fein geraspeltem oder gepulvertem Material auszuführen. 1. Wasserbestimmung: 5 g werden in einem weithalsigen Trockengläschen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. 2. Aschenbestimmung: 5 g werden in einer Platinschale bei möglichst niederer Temperatur langsam verbrannt. Der Aschengehalt beträgt für Cacao 2 bis 5 %, für Chocolade 1 bis 2 %; ist er höher als 5 % (2,5 %), so ist qualitative Untersuchung auf fremde Zusätze — Eisenocker, übermässige Anwendung von Alkalien beim Aufschliessen — nothwendig. 3. Stickstoffbestimmung: 3 g werden nach Kjehldal behandelt, das gebildete NH_3 abdestillirt und titrirt; durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Gesammtmenge der Proteïnsubstanzen; für reine Cacaomasse im Mittel 14 %, für theilweise entölten Cacao entsprechend mehr, für Chocolade, je nach dem Zuckergehalt, entsprechend weniger. 4. Bestimmung des Fettes, Zuckers, Theobromins, Farb- und Gerbstoffes: 5 g Cacao oder 10 g Chocolade werden mit der gleichen Quantität ausgeglühten Seesandes gut verrieben und im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Petroläther ausgezogen. Durch Verdunsten des Extractes erhält man das Cacaofett. Cacaomasse enthält etwa 50 %, Chocolade 25 % Fett. Das Fett ist auf seine Reinheit zu prüfen durch Bestimmung folgender Constanten: a) Hübl'sche Jodzahl, schwankt nach Filsinger zwischen 33,4 bis 37,5. Kokosfett hat nur die Jodzahl 8. b) Verseifungszahl schwankt zwischen 192 bis 202; Kokosfett hat die bedeutend höhere Zahl 254,6 bis 258,6. c) Schmelzpunktbestimmung nach Pohl; es ist nothwendig, das Fett 2 bis 3 Tage ruhig erstarren zu lassen, weil sonst zu niedere Zahlen gefunden werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 32 bis 33,6° C. Vegetabilische Oele drücken denselben herab, Zusatz von Rindertalg erhöht ihn. Der Rückstand von der Fettextraction wird hierauf drei Stunden mit

*) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1890, 28, 329.

100 cc 80 %igem Weingeist ausgezogen, wodurch der event. vorhandene Zucker, das Theobromin, ferner Gerb- und Farbstoff gelöst werden. Die Flüssigkeit bringt man dann auf ein bestimmtes Volumen (150 cc), wovon 50 cc in einer Platinschale zur Trockne verdampft werden. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, filtrirt, auf etwa 100 cc gebracht, mit 10 cc ½-Normalsalzsäure eine halbe Stunde im Wasserbade gekocht, mit ½-Normalnatronlauge neutralisirt und auf 250 cc aufgefüllt. Der gebildete Invertzucker wird mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Das gewogene Kupfer wird nach den Tabellen von Wein auf Invertzucker berechnet. Durch Multiplication mit 0,95 erhält man die entsprechende Menge Rohrzucker. Weitere 50 cc des Weingeistauszuges werden mit Magnesia zur Trockne verdampft, der fein gepulverte Rückstand im Soxhletapparat mit Chloroform ausgezogen, das Extract mit Wasser ausgekocht, filtrirt, eingedampft und gewogen. Auf diese Weise erhält man das Theobromin rein. Zucker und Theobromin, von dem gewogenen Abdampfrückstand von 50 cc abgezogen, geben als Rest Gerb- und Farbstoff. Sämmtliche Zahlen müssen natürlich mit 3 multiplicirt werden, um die in 10 g ursprünglicher Substanz enthaltenen Mengen zu erfahren. Der Rückstand von der Alkoholextraction wird getrocknet und dient dann zur Stärkebestimmung. Man rührt ihn mit 50 cc Wasser in einem Becherglase an und erhitzt eine halbe Stunde in kochendem Wasserbade. Hierauf wird auf 100 cc verdünnt, auf 55° C. abgekühlt und mit 0,1 g Lintner'scher Diastase versetzt, die vorher mit etwas Wasser angerieben wurde. Die Flüssigkeit wird bei 55 bis 60° C. so lange erhalten, bis durch Jod keine Stärke mehr wahrnehmbar ist; sodann dekantirt man mit Zurücklassung des schweren Sandes in einem Messkolben von 150 cc und füllt bis zur Marke auf. 100 cc der geklärten Flüssigkeit werden sodann mit 10 cc Salzsäure (1,125) 3 Stunden im Wasserbade gekocht, nach dem Abkühlen neutralisirt und auf 500 cc gebracht. In der filtrirten Flüssigkeit wird die gebildete Dextrose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Aus dem gewogenen Kupfer kann man nach den Tabellen von Wein direct den Stärkegehalt ermitteln. Von dem gefundenen Stärkegehalt ist der natürliche Stärkegehalt der Cacaobohne in Abzug zu bringen, der für Cacaomasse mit rund 10 % angesetzt werden kann, für Chocolade mit 5 %. Der Rest ist dann durch Mehlzusatz bedingt, ob ein solcher vorhanden ist, darüber giebt das Mikroskop die beste Auskunft.

5. Cellulosebestimmung und mikroskopische Untersuchung. Circa 5 g werden entfettet, der Rückstand getrocknet. 2 g desselben dienen zur Cellulosebestimmung, welche in der Art vorgenommen wird, dass man den Rückstand zuerst mit 50 cc 5 %iger Schwefelsäure und 150 cc Wasser, dann zweimal mit Wasser, ferner mit 50 cc 5 %iger Natronlauge und 150 cc Wasser und wieder zweimal mit Wasser, jedesmal ½ Stunde lang kocht, absetzen lässt und dekantirt. Die sauren und alkalischen Auszüge werden getrennt gesammelt, die vollkommen klaren Flüssigkeiten abgegossen, bis

auf den geringen etwa vorhandenen Bodensatz. Hierauf wird Alles auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Filter sammt Inhalt werden verascht und die Asche von dem vorigen Gewichte abgezogen. Man erhält so die Cellulose rein. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass man von fettfreier Trockensubstanz ausgehend auf die ursprüngliche Substanz zurückzurechnen hat. Der Cellulosegehalt ist für Cacao mit 5 %, für Chocolade mit 2,5 % zu berechnen, ein Mehr wäre auf Rechnung eines Schalenzusatzes zu setzen. Die mikroskopische Untersuchung wird in dem Rest des entfetteten Materials vorgenommen. Sie hat sich hauptsächlich auf den Nachweis fremder Stärkesorten und verholzter Parthien zu erstrecken. Zum Nachweis verholzter Parthien benutzt man am besten ihre Rothfärbung mit Indol oder Dimethylparaphenylendiamin. Eine grössere Menge solcher Elemente deutet auf absichtlichen Schalenzusatz. 6. Zuckerbestimmung durch Polarisation. 10 g Chocolade werden mit 100 cc Wasser in einem 1/4 Liter-Kolben auf etwa 35° erwärmt, gut durchschüttelt, mit Bleiessig und Alaun geklärt und zur Marke aufgefüllt. Das wasserhelle Filtrat wird im Laurent'schen Halbschattenapparat polarisirt. Bei Verwendung dieses Apparates müssen die abgelesenen Grade mit 3/4, dann mit 25 multiplicirt werden, um Rohrzuckerprocente zu erhalten. Der Zuckergehalt schwankt zwischen 50 bis 60 %. 7. Die empirische Methode zur Bestimmung des Mehlzusatzes hat der Verfasser bereits in seinem Buch über Nahrungsmitteluntersuchung unter Mehl ausführlich beschrieben. Im Allgemeinen hat man bei der Beurtheilung eines Cacaopräparates darauf zu achten, dass in demselben nichts anderes enthalten ist, was der Name besagt oder auf der Verpackung besonders angegeben ist. Zusätze fremder Fette, von Mehl oder gar mineralischen Bestandtheilen sind, wenn nicht besonders angegeben, unbedingt zu beanstanden.

Unter der Bezeichnung *„Chocoladenbutter"* wird von der Firma Petty & Co., Silverton, London, eine Fettsubstanz angeboten, welche angeblich seit Jahresfrist von den bedeutendsten Chocoladenfabriken Englands als Ersatz für Cacaobutter verwandt wird und nur ein Drittel soviel kostet als letztere. — Die chemische Untersuchung dieses Fettes durch F. Filsinger*) ergab folgende Resultate: Schmelzpunkt 29,2°; Hübl'sche Jodzahl 4,70; Köttsdorfer'sche Verseifungszahl 248,2; Hehner'sche Fettsäurezahl 91,6; Schmelzpunkt der Fettsäuren 27,7° (alle diese Zahlen sind das Mittel mehrerer Bestimmungen); Björklund'sche Aetherprobe: 3 g des Fettes lösten sich in 6 cc Aether von 0,725 spec. Gewicht bei 20° klar auf. Nach der Abkühlung auf 0° entstand: nach 5 Minuten schwache, nach 6 Minuten starke und nach 8 Minuten milchartige Trübung, nach 9 Minuten starke Flockenabscheidung, nach 15 Minuten starker, dichter Bodensatz; Fil-

*) Chem.-Zeitg. 1890, 14, 507.

singer's Aetheralkoholprobe: 2 g des Fettes gaben mit 6 cc der Aetheralkoholmischung (4 cc Aether von 0,725 spec. Gewicht und 2 cc Alkohol von 0,810 spec. Gewicht) bei 18° keine klare Auflösung, sondern eine trübe, emulsionsartige Flüssigkeit. Eine viel niedrigere Jod- und höhere Verseifungszahl unterscheiden demnach diese sogenannte „Chocoladenbutter" wesentlich vom Cacaofett, sodass es, im Verein mit den Abweichungen im Schmelzpunkte und dem Verhalten gegen Aether und Aetheralkohol, nicht schwer fallen wird, diese Verfälschung in Cacaofabrikaten nachzuweisen.

Gewürze.

A. Hilger**) berichtet über die *Beurtheilung gemahlener Gewürze:* 1. Bei der mikroskopischen Untersuchung müssen die staubfreien Theile zunächst von den gröberen abgesiebt werden. Von gröberen Theilen sind, soweit möglich, mehrere mikroskopische Schnitte anzufertigen, und bei verfälschten Proben sind Dauerpräparate als Corpus delicti nothwendig.

2. Bei Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandtheilen (Asche) empfiehlt sich je nach dem Resultate der mikroskopischen Untersuchung ein Schlämmprocess.

3. Geringe Menge fremder Stärkekörnchen beeinträchtigt noch nicht die Marktfähigkeit eines Gewürzpulvers. Safran mit vereinzelten Gewebselementen von Griffel und anderen Blüthentheilen der Safranblüthe ist nicht zu beanstanden. Nelkenpulver mit geringer Beimengung von Nelkenstiel-Gewebstheilen ist auch noch nicht zu beanstanden.

4. Als reine Waare soll bei der Prüfung der gemahlenen Gewürze nur jene Waare bezeichnet werden, die vollkommen frei von jeder fremden Beimengung gefunden wird.

5. Als höchste Grenzzahlen des Aschengehaltes bei der Beurtheilung als marktfähige Waare sind für lufttrockne Waare festzustellen für:

	Asche	in HCl unlöslich
Schwarzen Pfeffer	6,5 %	2,0 %
Weissen „	3,5 „	1,0 „
Zimt	5,0 „	1,0 „
Nelken	7,0 „	1,0 „
Piment	6,0 „	0,5 „
Macis	2,5 „	0,5 „
Muscatnuss	5,0 „	0,5 „
Safran	8,0 „	0,5 „
Ingwer	8,0 „	3,0 „
Kümmel	8.5 „	2.0 „
Fenchel	10,0 „	2,0 „
Cardamom	10,0 „	2,0 „
Anis	10,0 „	2,0 „
Majoran	10,0 „	2,0 „
Paprika	5,0 „	0,5 „

*) Vers. d. bayer. Vertreter f. angew. Chemie IX; durch Pharm. Centralhalle 31, 323

Léfaki und Apéry *) fanden 2 wenig gebräuchliche *Safranfälschungen.* 1 Probe bestand lediglich aus mit *Eosin* gefärbten *Feminellblüthen,* deren wässeriger Auszug nach 2—3 Tagen Schimmelbildung zeigte; die andere bestand aus den ährenförmigen *Narben* von *Maispistillen,* welche mit einer fettigen Substanz getränkt und mit einer Rosanilinsulfosäure angefärbt waren.

G. Apollonatos *) beobachtete einen *verfälschten Safran* welcher sich aus künstlich gefärbten Maisnarben und 50 % kohlensaurem Kalk zusammensetzte.

Mariani **) berichtet über ein *Safransurrogat,* das sich als *Korallin* charakterisirte. M. berichtet auch von künstlichem Safran, welcher aus Dinitrokresolnatrium (Viktoriagelb) bestand.

J. Schirmer ***) berichtet über *Safranverfälschung,* welche darin bestand, dass der Safran zunächst reichlich mit Glycerin oder Sirup getränkt und dann in Quarz oder Schwerspat gewälzt war.

Ueber *Crocus* s. auch S. 87.

T. F. Hanausek †) bespricht eine *Verfälschung von Macis mit werthloser Bombay-Macis.* Zur Erkennung dieser Macis, welche nur einen schwachen Geruch und kaum bitteren Geschmack besitzt, eignet sich — abgesehen von den Abweichungen des anatomischen Baues — die Reactionserscheinung des Inhaltstoffes der grossen Oelzellen am besten. Diese grossen blasenartigen Zellen enthalten einen harzigen Körper, der in Alkohol mit safrangelber oder fast grünlich-gelber Farbe löslich ist; ein kleiner Theil bleibt in Gestalt molekularer Körnchen (Tröpfchen?) ungelöst. In Kalilauge, wie auch in allen anderen Alkalien, löst sich dieser Inhalt höchst auffällig orangeroth, welche Farbe beim Ansäuern (mit H_2SO_4, HNO_3 u. s. w.) in gelb übergeht. Am besten gelingt der Versuch, wenn man eine alkoholische Lösung des Inhalts mit so viel Alkali versetzt, dass ein damit getränktes Filtrirpapier orangeroth erscheint, hierauf wäscht man das Papier mit Wasser ab, um überschüssiges Kali zu entfernen, und es genügt nur eine Spur Säure, um sofort einen safrangelben Fleck zu erzeugen. Der Inhalt dieser Bombay-Macis, die wohl von Myristica malabarica Lamarck stammt, besitzt demnach das Verhalten des Curcumafarbstoffes.

A. Andouard ††) fand unter 50 *gemahlenen Pfefferproben,* welche er untersuchte, nur zwei unverfälschte; die übrigen stellten Gemische vor von 30—78 % Weizenmehl, Olivenkernen, Nussschalen, Schalen von bitteren Mandeln, Jamaika-Piment, Gewürznelken, unbestimmbaren Pflanzenstoffen und *Galgant.* Der

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 190.
**) Le Stazione speriment. agric. ital. 1890, 18, 705; d. Chem. Centralbl.
***) Pharm. Ztg. 1889, 34, 714.
†) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. 1890, 4, 77.
††) Journ. de Pharm. et de Chimie 21, 585—86.

Nachweis von *Galgant* lässt sich sehr leicht führen. Die Stärkekörner desselben sind sehr lang, birnförmig gestaltet, manches Mal auch besitzen sie die Form einer Keule oder Flasche. Die Körnung liegt bald auf dem breiten Theile des Stärkekörnchens, bald an der Spitze der Keule.

Hennessy*) berichtet über *künstliche „Gewürzbasen"*, welche in einer Dampfbäckerei zu Philadelphia hergestellt werden und zur Verfälschung von Gewürzpulvern dienen. Das Material, aus geringem Weizenmehl bestehend, wird mit Wasser zu einem Teige angerichtet, im Ofen gebacken und nach vollkommenem Trocknen fein zermahlen. Die Farbenschattirungen werden durch gewisse Zusätze, z. B. Curcuma, spanisch Braun, Holzkohle etc. zum Teige hervorgebracht.

Ueber *Nachweis von Oliventrestern im Pfeffer* berichtet M. Pabst**). Jod, Anilin und Indol sind die gebräuchlichen Reagentien, welche sich den Gewebselementen des Pfeffers gegenüber in deren Färbung anders verhalten als zu den Steinzellen der Trester der Olivenfrucht. Die gelbbraune Färbung bildet indessen kein genügend charakteristisches Unterscheidungsmerkmal. Mit Vortheil bedient sich hierfür Pabst des Dimethylparaphenylendiamins. Dieses Präparat, das auch von Würster zum Nachweis des Holzschliffes im Papier empfohlen wurde, wird in folgender Weise dargestellt: Man mischt 10 g käufliches Dimethylanilin mit 20 g concentrirter Salzsäure und fügt zu dem mit Eis gekühlten Gemisch eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 100 g Wasser. Nach Beendigung der Reaction (nach $^1/_2$ Stunde) reducirt man mit Zinn und Salzsäure (20 + 40 g) und fällt das Zinn durch Zink aus. Die dekantirte Lösung wird mit Alkalicarbonat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man in wenigen Tropfen Essigsäure löst. Zur Verhütung einer Oxydation und Färbung fügt man etwas Natriumbisulfat hinzu und bringt das Volumen auf zwei Liter. 1 oder 2 cc dieser Lösung giesst man in eine Untertasse und rührt eine Messerspitze des fraglichen Pfeffers ein. Nach Verlauf von einigen Minuten sind die Oliventrester durch und durch satt karminroth gefärbt, während der Pfeffer ungefärbt bleibt oder eine nur oberflächliche rosenrothe Färbung annimmt. Fügt man Wasser hinzu, so setzen sich die schwereren Trester zu Boden und man kann sie dann noch leichter unterscheiden. Noch bequemer erscheint die Verwendung von mit der Lösung des Reagens getränktem und getrocknetem Filtrirpapier. Man bringt dies auf ein Uhrglas, befeuchtet mit einigen Tropfen Wasser und streut das fragliche Pfefferpulver darauf. Bald sind die Elemente der Oliventrester schön roth gefärbt und unterscheiden sich leicht von dem farblosen oder nur schwach gefärbten Pfeffer.

---

*) Am. Journ. 1890, p. 276.
**) Monit. scientifique 1890, Tome IV.

Bier.

Beschlüsse des Vereins Schweizer analytischer Chemiker betreffend die Beurtheilung von zum Ausschank gelangendem Bier).*
Definition: Unter „Bier" (bezw. Schenkbier, Lagerbier, Exportbier, Bockbier) ist ein Getränk zu verstehen, das aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser durch Maischen und alkoholische Gährung gewonnen wurde. Werden statt eines Theiles der Gerste andere Getreidearten verwendet, so soll dieses seitens der Brauerei angegeben und das Bier entsprechend bezeichnet werden. — Surrogate für Malz und Hopfen sind durchaus unzulässig.

Aussehen. Das Bier muss klar sein, höchstens ein leises Opalisiren (sogen. staubiges Bier) kann geduldet werden. Trübes Bier — gleichviel aus welcher Ursache — ist zu beanstanden. Hefetrübes Bier ist gesundheitsgefährlich. Bakterientrübes Bier ist auch bei leichter Trübung zu verwerfen.

Zusammensetzungsverhältnisse. Bezüglich Gehalt an Alkohol und Extract sind keine Minimalforderungen zu stellen, indem die Summe dieser beiden Bestandtheile in der der Stammwürze ihren Ausdruck findet und das Verhältniss zwischen denselben durch den Vergährungsgrad bestimmt wird. Das Bier soll mehr Extract als Alkohol enthalten und aus einer mindestens 12 %ig. Stammwürze hervorgegangen sein. Der wirkliche Vergährungsgrad soll wenigstens 48 % betragen. Biere mit niedrigerem Vergährungsgrad, die zudem mehr als 3 % Maltose enthalten, sind als zum Ausschank unzulässig zu beanstanden. Auf die sogen. Doppelbiere (Bockbier, Salvatorbier) findet diese Bestimmung keine Anwendung. Die Mineralbestandtheile sollen nicht mehr als 0,3 g in 100 g Bier betragen. Die Acidität eines normalen Bieres soll sich, als Milchsäure berechnet, zwischen 0,9 und 2,7 g auf 1000 g Bier stellen, d. h. 100 g Bier sollen 1 bis 3 cc Normalnatron zur Neutralisation erfordern. Die vorhandene Essigsäure soll 0,6 g in 1000 g Bier, d. h. 1 cc Normalnatron für 100 g Bier nicht übersteigen. Der Gehalt an N soll mindestens 0,3 % von der ursprünglichen Stammwürze betragen. Der Gehalt an H_3PO_4 soll wenigstens 0,3 % von der ursprünglichen Stammwürze betragen. An Glycerin soll das Bier nicht mehr als 0,4 % enthalten.

Conservirungs- und Färbemittel. Salicylsäure darf im Biere nicht vorhanden sein, ebenso keine zugesetzte Borsäure, SO_2 nur bis zu 14 mg (= 50 mg $BaSO_4$) für 1000 g Bier. Sogen. Biercouleur soll das Bier nicht enthalten, dunkles Bier soll seine Farbe lediglich dem Farbmalz verdanken.

Bierdruckapparate. Nur solche Bierdruckapparate sind zu billigen, die mit condensirter CO_2 arbeiten. Alle anderen beeinträchtigen die Qualität des Bieres und sind auch vom sanitären Standpunkte aus bedenklich. — Spritz- und sog. Moussierhähne sollen keine Verwendung finden. Wenn immer möglich, ist auf Bierausschank direkt vom Fass ohne jeglichen Druck hinzuwirken.

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1890, 28, 391.

Warum Bier nicht aus Gläsern getrunken werden soll; von W. Schultze *). Vor etwa $1^1/_2$ Jahren hat der Verfasser in einem Aufsatze: „Ueber die Zerstörung des Biergeschmackes und -geruches durch das Sonnen- oder Tageslicht im Kleinverkehr mit Bier“ darauf hingewiesen, dass Bier im Sonnen- oder Tageslicht unter Umständen in etwa fünf Minuten einen üblen Geruch und Geschmack annehme, und hat deshalb empfohlen, das Bier nicht aus Gläsern, sondern aus Krügen zu trinken, sowie Flaschenbier im Dunkeln aufzubewahren. Ferner hat der Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dass innen fein weiss glasirte Krüge im Verkehr seien, deren Glasur sich als bleihaltig erwies, in denen das Bier trotz der Dunkelheit seinen ursprünglich angenehmen Geruch und milden Geschmack rasch eingebüsst hat. Schliesslich beobachtete Verfasser noch, dass auch die Glassubstanz der Bierflaschen mit der Zeit einen mehr oder minder ungünstigen Einfluss auf die Zartheit des Biergeschmackes ausübe. Auf Grund dieser Beobachtungen hat Schultze es unternommen, zu ermitteln, ob die gebräuchlichen weissen Biergläser eine ungünstige Einwirkung auf den Biergeschmack haben und wie diese sich erklären lässt.

Eine Untersuchung von 46 aus verschiedenen Städten bezogenen Biergläsern ergab, dass dieselben sämmtlich bleihaltig waren und zwar von Spuren bis zu 4,57 % Bleioxyd enthielten. Aus allen diesen Gläsern schmeckte Bier, welches kurze Zeit bei Lichtabschluss darin gestanden hatte, unangenehm und schal im Vergleich zu solchem, welches aus einem bayerischen kochsalzglasirten Steinkruge gekostet wurde. Wie weitere Versuche ergaben, greift das Bier nicht nur bleihaltiges Glas, sondern auch bleifreies an und um so mehr, je weicher es ist, wodurch der Biergeschmack ebenfalls verändert wird, wenn auch nicht in so auffallender Weise wie durch bleihaltiges Glas. 12 Biergläser, die 15 Tage in Bier gelegen hatten, verloren in dieser Zeit 3,5 bis 10,5 mg an Gewicht. Aus diesen Versuchen berechnet der Verfasser, dass Bier, welches nur fünf Minuten bei Abwesenheit von Licht in bleifreien oder in bleihaltigen Gläsern steht, pro Cubikcentimeter 6 bis 26 Zehnmillionstel Milligramm Glassubstanz mit 0 bis 48 Tausendmillionstel Milligramm Bleioxyd aufnimmt. Auch der kochsalzglasirte bayerische Steinkrug lässt den Biergeschmack und -geruch nicht ganz unverändert, was sich sofort ergiebt, wenn man Bier aus einem solchen Steinkruge und dann aus einem silbernen, innen vergoldeten Becher kostet.

Als Resultat aus den besprochenen Versuchen ergiebt sich, dass alle aus Silicaten hergestellten Trinkgefässe den Biergeschmack und -geruch beschädigen, die einen mehr, die anderen minder, immer aber dadurch, dass ihre Silicate mehr oder weniger ins Bier übergehen. Die Beschädigung des Bieres durch die Substanz

*) Nach einges. Sep.-Abdr. a. d. Mitth. der Versuchsstation für Brauerei u. Mälzerei in Wien.

der Silicatgefässe besteht immer darin, dass der ursprünglich runde, volle, milde Geschmack sich mehr oder minder in einen scharfen, leeren, dünnen verwandelt; hiermit ist stets auch eine Verschlechterung des Biergeruches verbunden.

Nachdem der Verfasser noch der Holz- und der Zinnkrüge gedacht hat, stellt er folgende Stufenleiter der verschiedenen Trinkgefässe nach ihrem Verhalten gegen Bier auf:

Gut sind gedeckelte, salzglasirte Steinkrüge. Bleiglasirte Krüge sind abzulehnen.

Besser sind gedeckelte Zinnkrüge.

Am besten: gedeckelte, inwendig vergoldete Silberkrüge.

Schlecht: bleifreie geblasene harte Gläser.

Schlechter: bleifreie, gepresste, weiche Gläser.

Am schlechtesten: bleihaltige, gepresste oder in Formen geblasene Gläser.

Porzellankrüge, selbst wenn sie aus Meissener Porzellan gefertigt, sind nicht empfehlenswerth.

Holzkrüge sind wegen der Pechglasur immer fraglich.

Im Anschluss hieran hat der Verfasser auch Medicingläser aus sechs verschiedenen Apotheken im Sinne des Reichsgesetzes vom 25. Juni 1887 mit 4 %ig. Essig ausgekocht und sämmtlich bleihaltig befunden; ebenso gab bleifreies destillirtes Wasser, welches $6^1/_2$, 9, 10 und 11 Tage in diesen Gläsern gestanden hatte, eine mehr oder weniger starke Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff. Destillirtes Wasser, welches im Laboratorium des Verfassers in halbweissen Rollflaschen aufbewahrt wird, wurde innerhalb fünf bis sechs Tagen durch das Glas so bleihaltig, dass es immer eine kräftige Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff gab. Champagner-, Soda- und Mineralwasserflaschen, sowie Einmachegläser für Obst und saure Gurken sind wegen Zeitmangel nicht zur Untersuchung gelangt, der Verfasser nimmt aber, wohl nicht ohne Grund, an, dass auch diese bleihaltig sind und räth, jedes Glas bis zum Gegenbeweise für bleihaltig zu erklären. Schultze will auf Grund dieser und der weiter oben mitgetheilten Thatsachen die bleihaltigen Biergläser zu den genuss- und gesundheitsschädlichen Gebrauchsgegenständen gerechnet wissen und will sie unter das Reichsgesetz vom 25. Juni 1887, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, stellen, wohin dann auch die vorhin besprochenen Gläser zu rechnen wären. Zum Schluss noch die Untersuchungsmethode des Verfassers:

Da vollkommen bleifreie Essigsäure im Handel nicht zu erhalten war, so wurde das Handelsproduct entbleit, was am einfachsten durch vorsichtige Destillation über etwas neutralem chromsauren Kali geschieht. Zur Untersuchung des destillirten Wassers auf Bleigehalt werden 500 cc unter Zusatz von etwas bleifreier Essigsäure in einer Platinschale auf etwa 40 cc eingedampft und dieser Rückstand in einem Becherglase, welches zweckmässig auf weissem Papiere steht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Tritt hierbei keinerlei Braunfärbung auf, so ist damit

auch die Brauchbarkeit des Becherglases erwiesen. Zum Aufbewahren des destillirten Wassers zu diesen Untersuchungen dienten salzglasirte Literkrüge, die direct vom Destillirapparat weg mit Wasser gefüllt wurden. Zur Herstellung von 4 %ig. Essigsäure dient concentrirte Essigsäure und destillirtes Wasser. Da das Auskochen der Biergläser mit 4 %ig. Essig nur in einem Wasserbade durchgeführt werden kann, so wurde, um jede Verunreinigung mit einem Metall zu vermeiden, ein Topf von Reinnickelblech angewandt. Derselbe fasste 5¾ Liter und trug auf dem Boden ein Sieb, auf welches die Gläser gestellt wurden. Um zu verhüten, dass während des Auskochens der Biergläser im Wasserbade aus diesem irgend etwas in die Gläser hineinspritze, wurde um den Rand jedes Glases, vor dem Einsetzen derselben in das Bad, ein circa 8 cm hoher Stehkragen aus dreifach gefaltetem Filtrirpapier gebunden; ausserdem ragten die Gläser etwa 4 cm über dem Wasserspiegel empor. Mit 4 %ig. Essig auszukochende Bierkrüge setzt man direkt auf die Glasflamme. Zur Ermittelung des Bleioxydgehaltes der Biergläser ist es nöthig, nur äusserst fein zerriebenes Glas zu verwenden, da im anderen Falle eine völlige Aufschliessung nicht erfolgt. Diese wurde nach dem von Rose vorgeschlagenen Verfahren mit Fluorammonium bewerkstelligt. Die Fluormetalle wurden dann in Sulfate, diese in Carbonate übergeführt. Nach dem Lösen in Salpetersäure und Abstumpfen derselben bis zur schwachsauren Reaction mit Ammoniak wird das Blei als Schwefelblei gefällt und dieses schliesslich nach dem Oxydiren mit NHO_3 als Bleisulfat gewogen.

Um das Gewicht der Biergläser genau festzustellen, wurden dieselben mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, bei 100° getrocknet und, nach dem Abkühlen im Exsiccator, rasch gewogen. Die Wägungen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, da das trockene Glas grosse Neigung hat, eine dünne Luft- und Wasserschicht, die das Gewicht nicht unwesentlich beeinflusst, zu condensiren.

Nach J. Pinette*) werden zum *Salicylsäurenachweis* 50 cc Bier in einer Scheidebürette mit 5 cc Alkohol, 5 cc verdünnter (1 + 9) Schwefelsäure und 50 cc eines Gemisches aus gleichen Theilen Aether und Petroläther versetzt. Dann wird nach tüchtigem Durchschütteln und Absetzenlassen die wässerige Flüssigkeit abgelassen und die Aetherpetrolätherlösung durch die obere Oeffnung in ein Kölbchen klar abgegossen. (Es ist hierbei darauf zu achten, dass die kleine Menge einer schleimigen Mittelschicht, die sich fast immer zwischen der wässerigen und der ätherischen Lösung bildet, in der Bürette zurückbleibt.) Man destillirt den grössten Theil des Lösungsmittels ab oder verdunstet, fügt einige cc Wasser und einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und schwenkt um. Bei Anwesenheit von Salicylsäure erscheint die wässerige Schicht prachtvoll violett gefärbt.

*) Chem. Zeitg. 1890, 14, 1570.

Allen und Chattaway*) berichten über den *Nachweis von Hopfensurrogaten im Bier:*

Ein Liter Bier wird auf die Hälfte eingedampft und heiss mit Bleizucker gefällt; man kocht 15 Minuten und filtrirt heiss. Entsteht bei der Abkühlung ein Niederschlag, so wird von neuem filtrirt.

Der Niederschlag enthält: Hopfenbitter, Karamellbitter, Ophelinsäure (aus Ophelia chirata), Phosphate, Eiweiss etc.

Filtrat wird entbleit und auf 150 cc eingedampft. Man prüft den Geschmack, säuert schwach mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt:

1) mit Aether.

A. Die ätherische Lösung hinterlässt einen bitteren Rückstand, wenn Chiratin, Enzian oder Columba vorliegt. Derselbe wird in etwas Alkohol gelöst, mit heissem Wasser und ammoniakalischem Bleiessig versetzt und filtrirt:

a. Der Niederschlag wird mit Wasser versetzt und durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat ist bitter, wenn Enzian vorhanden ist.

b. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss versetzt und filtrirt. Einen bitteren Geschmack zeigt Columba oder Chirata an, welche mit Aether extrahirt und weiter geprüft werden können.

B. Die wässerige Flüssigkeit wird, wenn sie bitter ist, alkalisch gemacht und mit Aether und Chloroform geschüttelt. Chloroform nimmt Berberin und Strychnin auf. Die rückständige wässerige Flüssigkeit kann Karamellbitter oder Cholin enthalten.

2) mit Chloroform.

Lösung in Chloroform hinterlässt einen bitteren Rückstand, wenn Enzian, Columba, Quassia und alte Hopfen vorhanden sind. Der Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, heisses Wasser wird zugesetzt, und die heisse Lösung mit ammoniakalischem Bleiessig versetzt und filtrirt:

I.

Der Niederschlag enthält alten Hopfen, Enzian und Spuren von Karamell, er wird in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung mit Chloroform geschüttelt.

Chloroform nimmt Enzian- und den Bitterstoff von alten Hopfen auf.

Die wässerige Lösung enthält Spuren von Karamell.

II.

Das Filtrat wird gekocht bis zur Verjagung des Ammoniaks und dann mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und gekostet. Bei bitterem Geschmack wird mit Chloroform geschüttelt und dessen Rückstand auf Quassia und Columba geprüft.

Saké-Brauerei in Japan von M. Jkuta**). Saké wird in Japan in solchen Mengen consumirt, wie in Deutschland Bier. Es ist eine angenehm nach Alkohol riechende hellgelbe Flüssigkeit von etwa 0,99 spez. Gewicht und einem durchschnittlichen Alkoholgehalt von 15 %. — Die Gewinnung zerfällt in 3 Phasen: Kojibereitung, Motohbereitung und letzte Gährung.

1. Kojibereitung. Man bereitet Koji, indem man feinsten Reis in eisernen Kesseln mit einer eben zum Weichmachen ausreichenden Menge Wasser kocht. Nach dem Erkalten bringt man die Masse in sogenannte Koji-Muro (Koji-Kammern), deren äussere Wände mit plastischer Erde bedeckt sind, während sich

*) The Analyst 1890, 16, 181.
**) Chem.-Zeit. 1890, 14, 439.

im Innern Stroh befindet, wodurch die Temperatur des inneren Raumes auf einer bestimmten Höhe erhalten wird. Der gequollene Reis wird mit etwas Moyaschi (Hefe, erhalten durch Behandlung von rohem Reis auf ähnliche Weise) gemischt 2 Tage in der Kammer belassen, wodurch die Stärke des Reis in Dextrose umgewandelt wird. Er heisst dann „Koji".

2. Motohbereitung. Man mischt in hölzernen Gefässen Koji, frisch gekochten Reis und Wasser innig in bestimmten Mengenverhältnissen zu einem dünnen Brei an. In die milchartige Flüssigkeit bringt man alle Tage geschlossene, hölzerne Gefässe, welche warmes Wasser enthalten. Durch diese Behandlung, „Daki" genannt, tritt die Gährung schon nach 1 bis 2 Tagen ein. 30 bis 40 Tage sind für die Daki erforderlich. Während dieser Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit, jedoch darf die Temperatur 37° nicht übersteigen. Die Flüssigkeit enthält nun etwa 10 % Alkohol und wird „Motoh" genannt.

3. Die dritte Phase besteht wieder im Zusammenmischen von frisch gekochtem Reis, Koji und Motoh unter Zusatz von etwas Wasser zu einem dünnen Brei. Das Gemisch vergährt jetzt und die Gährung wird als beendet betrachtet, wenn das Schäumen an der Oberfläche nachlässt, was 8 bis 10 Tage beansprucht.

Die vergohrene Flüssigkeit wird durch baumwollene Säcke filtrirt, in grossen hölzernen Bottichen völlig geklärt. Das Saké wird dann, um es haltbar zu machen, auf 44° in eisernen Kesseln auf freiem Feuer erwärmt und zuletzt in Holzfässern in den Handel gebracht. — Der in den baumwollenen Säcken verbleibende Rückstand, welcher eine weisse, stark nach Alkohol riechende Masse ist, bildet seit Jahrhunderten in Japan das einzige Ausgangsmaterial für die Essigfabrikation.

Wein.

Zur indirecten Extractbestimmung im Weine von B. Haas*). Gelegentlich einer Erwiderung auf die Einwände, die E. László gegen die jetzt vielfach angewendeten directen Methoden der Extractbestimmung macht, bemerkt der Verfasser, dass bei der Untersuchung gewöhnlicher, nicht süsser Weine nur die directe Methode zu empfehlen sei, die, nach der vereinbarten Methode ausgeführt, mindestens relativ richtige Resultate ergiebt. Die indirecte Methode kann, in richtiger Weise ausgeführt, bei normal zusammengesetzten Weinen für practische Zwecke, bei denen es sich bloss um eine annähernde Extractbestimmung handelt, immerhin brauchbare Resultate geben.

R. Bourcart und E. Mieg**) geben eine *Controllmethode zur Bestimmung des Extractgehaltes in Weinen* nach folgenden

*) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntere. u. Hyg. 1890, 4, 193.

**) Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse 59, 547—58; durch Chemisches Centralblatt 1890, II, 546.

Principien: Addirt man bei der üblichen Weinanalyse die %-Zahlen der einzelnen Bestandtheile des entgeisteten Weines, so erhält man nahezu die Summen der Extractivstoffe. Der Rest besteht aus den nicht bestimmten gummi- und eiweissartigen Stoffen des Weines. Das specif. Gewicht der letzteren ist nicht genau bekannt und wird von den Verf. zu 1,46 angenommen; die Dichte der analytisch bestimmten Weinbestandtheile ist dagegen bekannt. Berechnet man, um wieviel jeder dieser Bestandtheile die Dichte des entgeisteten Weines vermehrt, und summirt diese Zahlen, so erhält man eine Summe, welche von der Dichte des entgeisteten Weines abgezogen, einen Rest von etwas mehr als „1“ hinterlässt, d. h. die Dichte von Wasser plus eine kleine Menge, welche der Erhöhung der Dichte des Weines durch die analytisch nicht bestimmten Substanzen entspricht. Aus diesem Reste berechnen Vff. die Menge der nicht bestimmten Substanzen. Für die analytisch bestimmten Weinbestandtheile fanden die Verfasser folgende Zahlen der Dichte: Asche, spec. Gew. 1,75, nicht flüchtige Säuren 1,46; flüchtige Säuren 1,05; Glycerin 1,27; Tannin 1,4; Zucker 1,3845; nicht analysirter Rest 1,46 (angenommen). Die Verfasser bezeichnen

das spec. Gew. der Asche mit δ^{I}, die gefundene Menge mit q^{I}
„ „ „ fixen Säuren „ δ^{II}, „ „ „ „ q^{II}
„ „ „ flücht. „ „ δ^{III}, „ „ „ „ q^{III}
„ „ „ d. Glycerins „ δ^{IV}, „ „ „ „ q^{IV}
„ „ „ d. Tannins „ δ^{V}, „ „ „ „ q^{V}
„ „ „ d. Zuckers „ δ^{VI}, „ „ „ „ q^{VI}

q g eines Bestandtheiles vermehren das Gewicht von 100 cc Wein um: $\frac{(\delta-1)q}{100}$, die Summe der bestimmten Extractivstoffe demnach vermehrt das Gewicht von 100 cc um:

$$\frac{(\delta^{I}-1)q^{I}+(\delta^{II}-1)q^{II}+(\delta^{III}-1)q^{III}+(\delta^{IV}-1)q^{IV}+(\delta^{V}-1)q^{V}+(\delta^{VI}-)q^{VI}}{100} = n$$

Subtrahirt man n von der für das spec. Gew. des entgeisteten Weines gefundenen Zahl, so bleibt $1+n^{I}$ übrig, wobei n^{I} die Vermehrung der Dichte des entgeisteten Weines durch die unbestimmten Stoffe entspricht. Bezeichnet man die Dichte der letzteren mit δ und deren Menge mit r, so berechnet sich: $n^{I} = \frac{(\delta-1)r}{100}$, woraus: $r = \frac{100\,n^{I}}{\delta-I}$. Die Summe der bestimmten Weinbestandtheile plus r muss gleich dem gefundenen Gesammtextract sein. Da ein Theil der fixen Säuren mit Basen verbunden ist und dadurch der Titration entgeht, andererseits das Tannin doppelt angerechnet wird, einmal für sich, das andere Mal als fixe Säure, so muss mit Rücksicht auf Tannin an Stelle von: $\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}}{100}$ gesetzt werden $\frac{(\delta^{II}-1)(q^{II}-q^{V})}{100}$ und an Stelle von:

$\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}}{100}$ gesetzt werden: $\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}+q^{VII}}{100}$ mit Rücksicht auf Weinsäure, wobei q^{VII} die Menge der gebundenen Weinsäure darstellt. Nach dieser Correktion wird n =

$$\frac{(\delta^{I}-1)q^{I}+(\delta^{II}-1)(q^{II}-q^{V}+q^{VII})+(\delta^{III}-1)q^{III}+(\delta^{IV}-1)q^{IV}+(\delta^{V}-1)q^{V}+(\delta^{VI}-1)q^{VI}}{100}$$

Beleganalysen	Extract gewichts-analytisch	Extract nach Hager	Extract nach Schultze	Extract nach Houdart	Extract nach Verfassern berechnet
Bordeauxwein 84 .	2,26465	1,92	2,25	2,08	2,01723
Malaga	28,452	—	—	—	28,29308
Weisser Elsässerwein	2,2092	1,9	2,23	—	2,04864

E. László *) benutzt zur *Extractbestimmung des Weines* ein genau construirtes Alkoholometer, bei welchem die 0,1 % noch sehr gut abgelesen werden können. Dasselbe zeigt bei 15° Volumprocente an. Ein Alkoholometer zeigt im Wein in Folge des Extractgehaltes zu geringen Alkoholgehalt an, die Differenz des gefundenen und wirklichen Alkoholgehaltes kann daher als Maassstab für den Extractgehalt des Weines dienen. Hat man ermittelt, wieviel Gramm Extract 1° des Alkoholometers entspricht, so findet man durch eine einfache Multiplication den Extractgehalt im Wein. $E = (a-s) f$, wobei E Gramme Extract in 100 cc, a den durch Destillation oder im Ebullioskop ermittelten Alkoholgehalt in Volumprocenten, s die Grade, welche das Alkoholometer anzeigt, und f den Extractfaktor bedeutet. L. hat nun gefunden, dass man der durch directe Methode ermittelten Extractmenge sehr nahe kommt, wenn man $f = 0,32$ setzt. Man braucht also nur den Alkoholgehalt mit dem Ebullioskop zu ermitteln, dann das Alkoholometer in den Wein zu bringen und diese Ablesung von dem Alkoholgehalt des Weines zu subtrahiren. Durch Multiplication dieser Differenz mit 0,32 erhält man den Extractgehalt in 100 cc Wein. Der einzige Vorwurf, den man dieser Methode machen kann, ist der, dass die Alkoholgrade untereinander nicht gleich sind und daher einem jeden Grad eigentlich eine andere Extractmenge entspricht. Doch wird das Alkoholometer von 0° bis höchstens 10° in Anspruch genommen, und die Fehler sind somit verschwindend klein. Für Weine mit höherem spec. Gew. als „1" sind natürlich keine Alkoholometer, sondern Volum-Saccharometer zu verwenden. Man bestimmt den Alkoholgehalt mit dem Ebullioskop, multiplicirt die erhaltenen Volumprocente mit 0,32 und addirt dazu die auf Volumprocente umgerechneten Saccharometergrade.

*) Chemiker Zeitung 1890, 14, 438.

V. Oliveri und M. Spica*) geben folgende Methode zur *maassanalytischen Bestimmung des Glycerins im Weine an,* welche auf der Thatsache beruht, dass sich Glycerin bei 180° ohne irgend welche Zersetzung verflüchtigen und dann in seiner Lösung durch Permanganat oxydiren lässt. 10 cc einer 1 %igen wässerigen Lösung von Glycerin wurde in einer mit einem Kühlrohre und mit einer Bunsen'schen Pumpe verbundenen kleinen Retorte unter vermindertem Luftdruck abdestillirt, wobei schliesslich die Retorte in einem Luftbade von besonderer Form auf 200° erwärmt wurde. Nachdem die Destillation aufgehört hatte, wurde durch die Tubulatur der Retorte noch einmal 5 cc reinstes, über Permanganat destillirtes Wasser nachgegeben und nochmals unter vermindertem Luftdrucke abdestillirt. Letzte Operation bezweckte, die Spuren von Glycerin, die etwa an den Wandungen des Apparates hängen geblieben sein konnten, mit zu erhalten. Das Destillat wurde mit 5 cc Schwefelsäure versetzt, auf 100° erwärmt und tropfenweise $^1/_{10}$ Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. Der Ueberschuss an Permanganat wurde mit Oxalsäure zurücktitrirt. 0,01 g Glycerin verbrauchen 9 cc $^1/_{10}$ Permanganatlösung, entsprechend 0,0072 g activen Sauerstoff. Das Glycerin oxydirt sich dabei glatt zu Kohlensäure und Essigsäure und zwar, wie quantitative Versuche nachwiesen, nach der Gleichung:



$$4C_3H_8O_3 + 16O = 6CO_2 + C_2H_4O_2 + 10H_2O.$$

Bei Anwendung der Methode auf Wein erwärmt man 10 bis 15 cc desselben auf dem Wasserbade, ersetzt das verdampfende Wasser regelmässig durch reines Wasser, bis aller Alkohol verschwunden ist. Man fällt dann mit Bleiacetat, filtrirt, entbleit mit Soda, filtrirt, wäscht gut aus und bringt das Filtrat auf dem Wasserbade auf 15—20 cc. Die letztere Flüssigkeit wird dann in der oben angedeuteten Weise destillirt, das Destillat mit Permanganat titrirt. Verfasser haben sich auch künstlichen Wein gemischt, diesem Gemisch 0,1 g Glycerin zugesetzt und dann nach ihrer Methode die Bestimmung ausgeführt, wobei ein ganz zufriedenstellendes Resultat erzielt wurde.

O. Friedeberg**) hat experimentell gefunden, dass die üblichen *Glycerinbestimmungsmethoden* Verluste bis 40 % geben. F. schlägt folgende Methode vor: 100 cc Wein werden bis auf ca. 30 cc eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure und 6 cc 50 %iger Phosphorwolframsäurelösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat engt man im Wasserbade auf ca. 10 cc ein, fügt im Ueberschusse Kalkmilch und 15 g Quarzsand hinzu und dampft unter Umrühren zur Trockne ein. Die Mischung wird zerrieben in den Extractionsapparat gebracht; den in der Schale haftenden Rückstand reibt man mit feuchtem Filtrirpapier ab und bringt ihn

*) Le Stazione speriment. agric. ital. 90, 19, 34—41; d. Chem. Centralbl.
**) Dissert. Berlin. Hyg.-Inst. d. Chem. Centralblatt.

auch zur Extraction. Nachdem man mit ca. 50 cc 96 %igem Alkohol 6 Stunden extrahirt hat, dampft man die Flüssigkeit zum Sirup ein. In denselben bringt man 25 cc absoluten Alkoholäther (2 : 3), verschliesst, schüttelt gut durch und lässt absetzen. Die klar gewordene Flüssigkeit giesst man in ein langhalsiges 50 cc-Kölbchen ab, wäscht mit 10 cc Alkoholäthergemisch nach, dampft im Wasserbad zur Trockne und trocknet 2—3 Stunden im Wasser-Trockenschrank. Man gewinnt so ein verhältnissmässig reines Glycerin. Unter den „Oxydationsmethoden" wurde die durch Legler modificirte Benedikt'- und Zsigmondi'sche Methode geprüft, die bei nicht reinem Glycerin zu hohe Resultate giebt. Bei Versuchen mit wässeriger Lösung von Glycerin ging im evakuirten Apparat unter 14 mm Druck bei 180° das Glycerin über; aus Wein erhaltenes Rohglycerin destillirte unter gleichen Bedingungen sehr unrein. Das Diez'sche Benzoylchloridverfahren ist ebenfalls für Wein nicht anwendbar.

Ueber Grenzzahlen und Essigstich von Carl Amthor *). Auf der 9. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie wurde bezüglich des *Essigstiches der Weine* folgendes beschlossen: „Als geneigt zum Stich ist ein Weisswein mit 0,08 %, ein Rothwein mit 0,12 % Essigsäure, als verdorben und nicht mehr zum Genusse geeignet ein Weisswein mit 0,12 % und ein Rothwein mit 0,16 % Essigsäure zu beurtheilen". Dem gegenüber bemerkt Amthor, dass ein Wein nur dann als stichig bezeichnet werden kann, wenn ein Theil seines Alkohols durch Entwickelung des Essigpilzes in Essigsäure umgewandelt worden ist, und der Wein den charakteristischen Geschmack und Geruch angenommen hat. Es ist ein Unterschied zu machen zwischen der flüchtigen Säure, welche durch die Hefe gebildet wird und ebenfalls grösstentheils aus Essigsäure besteht, und derjenigen, welche einer nachträglichen Bakterienwirkung ihr Dasein verdankt und den Essigstich kennzeichnet. Da es Weine mit hohem Gehalt an flüchtiger Säure giebt, die nicht stichig sind, während andere wieder mit geringerem Gehalt einen deutlichen Stich haben, so können auch von vornherein Grenzzahlen nicht aufgestellt werden. Es giebt zur Feststellung eines Essigstiches nur zwei Beweise: 1. die untrügliche Kostprobe, wenn starker Stich vorhanden, 2. die Bestimmung der flüchtigen Säuren in gewissen Zeitintervallen. Ist ein Wein stichig, so werden die flüchtigen Säuren beständig zunehmen.

E. Mach und K. Portele **) berichten über den *Nachweis und die quantitative Bestimmung von Milch- und Buttersäure in Weinen,* die aus verschlämmten Trauben bereitet sind. Durch Ueberschwemmungen oder starke Regengüsse erhalten oft Trauben einen starken Ueberzug von Schlamm (Carbonaten), der fest anhaftet und später bei der Gährung der Trauben die Säure sofort abstumpft und so allmälig Milch- und Buttersäuregährung ein-

*) Chem.-Zeitg. 1890, 14, 869.
**) Die Landwirthschaftlichen Vers.-Stationen 37, 305—28.

leitet. Vff. machen noch den Vorschlag, solche Trauben mit Hülfe von sehr verdünnter Schwefelsäure zu reinigen. Den Nachweis und die Trennung der Buttersäure von der Essigsäure führen Vff. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze in absoluten Alkohol. Im Destillat des Weines, welches die flüchtigen Säurem enthält, werden diese gesammt mit auf Weinsäure gestellter Natronlauge titrirt, dann wird die Flüssigkeit eingedunstet und nach Zusatz von Schwefelsäure im Dampfstrom destillirt. Das die Essig- und Buttersäure enthaltende Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, bis zur Erstarrung eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei sich fast nur das buttersaure Baryt auflöst. Aus den gelösten und ungelösten Barytsalzen wird durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die betreffende Säure abdestillirt und titrirt. Die quantitative Bestimmung der *Milchsäure* erfolgte nach folgendem Verfahren: $^1/_2$ Liter milchsäurehaltiger Wein wurde mit Natronlauge gerade neutralisirt und nach Zusatz von Bimsteinpulver zur Trockne gedampft. Der sandige Rückstand wird in einem Mörser zerrieben, mit Aether ausgeschüttelt, nachdem zuvor mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkt war; der Aetherauszug wird verdunstet, Rückstand in Wasser gelöst, mit gleichem Volum Alkohol versetzt und nun so lange mit frisch gefälltem Bleicarbonat versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Hierauf wird filtrirt. In das Filtrat gehen essigsaures, buttersaures, milchsaures und etwas äpfelsaures Bleioxyd, während weinsaures, schwefelsaures, bernsteinsaures und die Hauptmasse des äpfelsauren Bleioxyds im Rückstand bleiben. Aus dem Filtrat wird Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und dieser durch Erhitzen entfernt, dann destillirt man wiederholt mit Wasser ab, bis die flüchtigen Säuren abdestillirt sind. Im Destillationsrückstand titrirt man die Milchsäure, die jedoch noch etwas Apfelsäure enthält, welche in Abzug zu bringen ist. Die Trennung beruht darauf, dass das äpfelsaure Natron in absolutem Alkohol fast vollständig unlöslich, das milchsaure löslich ist. Aus dem so erhaltenen fast reinen milchsauren Natron stellt man freie Milchsäure dar und theilt die Lösung derselben in 2 Hälften; in einer titrirt man die Säure, aus der anderen stellt man Zinklactat dar.

Zur Bestimmung der Aepfelsäure im Wein nach Max Schneider von Emil Niederhäuser *). Die Methode Schneider's beruht darauf, dass man den Wein mit $^1/_{10}$ N-Kalilauge genau neutralisirt, eindampft, verascht und in der Asche die CO_2 bestimmt, die auf Weinstein umzurechnen ist. Zieht man nun von dem so gefundenen Gesammtweinstein diejenige Weinsteinmenge ab, die durch Addition des wirklich vorhandenen Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten freien Weinsäure gefunden worden, so entspricht der Weinsteinrest, auf CO_2 bezügl. Aepfelsäure umgerechnet, der vorhandenen freien Aepfelsäure. Der Verfasser weist

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 378.

darauf hin, dass der Wein neben Wein- und Aepfelsäure noch andere Körper, wie Gerbsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure u. s. w. enthält, die alle beim Neutralisiren mit $^1/_{10}$ N-Kalilauge Kali binden und deren Verbindungen mit Alkalien Carbonate beim Glühen liefern. Da diese Körper aber bei der genannten Methode keine Berücksichtigung finden, so muss der Gehalt an Aepfelsäure zu hoch gefunden werden.

Max Schneider *) erweitert seine Angabe über die *Bestimmung der Aepfelsäure im Wein* dahin, dass diejenige Menge CO_2, die den im Wein vorhandenen flüchtigen Säuren entspricht, vorher in Abzug zu bringen ist. Was die Bernsteinsäure anlangt, so ist die Menge derselben nach der Ansicht des Verfassers so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. In einer Entgegnung weist Niederhäuser *) darauf hin, dass die Menge der Bernsteinsäure im Wein vorläufig nicht mit Sicherheit anzugeben ist, und erklärt deshalb die Methode Schneider's für unbrauchbar.

R. Gaus **) hat die von Borgmann (Anleitung zur chemischen Analyse des Weines) angegebenen Methoden zur *Ermittelung des Weinsteins, der Weinsäure und Aepfelsäure* auf ihre Genauigkeit untersucht und ist dabei zu nachstehenden Ergebnissen gelangt:

1. Die Weinsteinbestimmung wird durch den Zuckergehalt dergestalt beeinflusst, dass in zuckerreichen Lösungen einerseits ein Theil des Weinsteins nicht abgeschieden wird, andererseits ein Theil der freien Weinsäure im Sirup trotz nachhaltigen Auswaschens zurückbleibt.

2. Die Weinsäurebestimmung wird aus demselben Grunde ungenau, da ein Theil nicht ausgeschiedenen Weinsteins und nicht in Lösung gegangenen sauren aepfelsauren Kaliums zugleich mit ihr bestimmt wird, während ein geringerer Procentsatz der Weinsäure in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande verbleibt; sie wird jedoch noch ungenauer bei gänzlichem Mangel an Zucker, da sich alsdann fast das ganze saure aepfelsaure Kalium nun abscheidet und somit als Weinsäure mit bestimmt wird.

3. Die Unbrauchbarkeit der Bestimmung der Aepfelsäure bezw. der gesammten ausser Weinsäure sich vorfindenden Säuren ergiebt sich aus den zuletzt angeführten Gründen. Die Bestimmung ist nur annähernd genau bei sehr zuckerreichen Lösungen, bei Abwesenheit von Zucker ist ihre Anwendung jedoch durchaus zu verwerfen.

Volumetrische Bestimmung des Gerbstoffs im Wein von L. Roos, Cusson und Ciraud ***). Die Autoren geben folgende, vor der Zinktannat-Permanganat-, sowie der durch Indigocarmin-Anwendung modificirten Permanganat-Methode zu bevorzugende Anleitung zur Bestimmung des Gerbstoffs:

Man sättigt eine 10 %ige Weinsteinsäurelösung bis zur schwachen Alkalinität mit Ammoniak, mischt dann so viel einer

*) Pharm. Centralh. 1890, 31, 406 u. 437.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 669.
***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1890, 5 Sér. XXI, No. 2.

neutralen Bleiacetatlösung hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag eben nicht mehr auflöst, und filtrirt. Diese Lösung fällt Gerbstoff vollständig aus seinen Lösungen. Man stellt sie folgendermaassen gegen Tannin ein: 25 cc einer Lösung von 5 g Tannin im Liter, also = 0,1 g Tannin, giebt man mit 4 bis 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit in ein Becherglas, lässt dann Bleiacetattartrat-Lösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen ein mit Schwefelnatrium-Lösung getränktes Fliesspapier eben bräunt. Man kennt nun, wenn man mehrere Versuche angestellt hat, den Titer der Bleilösung. Zur Titration des Weines nimmt man vom letzteren 25 cc, macht mit möglichst wenig Ammoniak schwach alkalisch und titrirt mit der Bleilösung wie oben. Autoren lösten Tannin in Wein und titrirten mit einer Bleilösung, von welcher 1 cc = 0,004 Tannin entsprach. Im folgenden die Resultate:

	Tannin (in Wein gelöst)	
	‰ angewandt:	‰ gefunden:
No. 1.	1,54	1,52
„ 2.	1,99	1,92
„ 3.	2,43	2,40
„ 4.	2,88	2,80
„ 5.	3,22	3,28

Die Autoren sind der Ansicht, dass die von ihnen empfohlene Methode auch zur Gerbstoffbestimmung in Gerbematerialien, wie Eichenrinde, Sumach etc., geeignet sein dürfte.

P. Kulisch*) bemerkt auf Grund seiner Erfahrungen über die *Zusammensetzung von Obst- und Traubenweinen,* dass das einzige sichere Unterscheidungsmerkmal die Gegenwart von Weinsäure und ihrer Tartrate in Traubenweinen und das Fehlen derselben in Obstweinen ist. Alle übrigen Unterschiede können als bestätigendes Moment hinzukommen, genügen aber für sich allein wohl nur selten, um ein sicheres Urtheil in dieser Richtung zu begründen, zumal in der Praxis meist Gemische von Obst- und Traubenweinen Gegenstand der Begutachtung sein werden. Der Alkoholgehalt der Obstweine ist meist so niedrig, wie bei Traubenweinen in ganz geringen Jahren. Im Verhältniss dazu ist ihr Säuregehalt nicht entsprechend hoch, dagegen der nach Abzug der Säure verbleibende Extractrest sowie der Aschengehalt höher, als bei geringeren Traubenweinen. Der Stickstoffgehalt der Aepfelweine ist sehr viel niedriger, als man ihn gewöhnlich bei Traubenweinen beobachtet; die Asche der ersteren ist an Phosphorsäure arm. Diese Angaben gelten natürlich nur dann, wenn reine Obstweine vorliegen; wenn diese mit Traubenweinen verschnitten sind, kann man aus dem niedrigen Gehalt an Weinsäure keinerlei Schlüsse mehr ziehen, da auch Traubenweine oft daran sehr arm sind. Nur das vollkommene Fehlen von freier und gebundener Weinsäure ist ein sicherer Beweis, dass Obstwein vorliegt.

*) Weinb. u. Weinhand. 8, Nr. 11; durch Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- und Genussmittel 5, 55—56.

D. Vitali *) hat das bekannte *Entfärbungsvermögen des Schwefelbleis gegen die natürlichen oder künstlich zugesetzten Weinfarbstoffe* untersucht. Frisch gefälltes Schwefelblei fällt beim Schütteln mit Wein die natürliche Weinfarbe, ferner Ponceau Roth, Ponceau R. Roth, das sogenannte Vinolin, Eosin, Kochenille, Kampecheholzfarbstoff und Phytolacca, während Fuchsin, Methylviolett, Safranin und das Surrogat des Carmins nicht gefällt werden. Wirkt Schwefelblei in statu nascendi, leitet man also in mit Bleiacetat versetzten Wein Schwefelwasserstoff, so tritt dieselbe Erscheinung ein wie oben, nach einiger Zeit wirkt die frei gewordene Essigsäure jedoch wieder lösend auf die niedergeschlagenen Farbstoffe. Alkoholischer Auszug des Farbstoffbleiniederschlages bleibt farblos. Auch Schwefelcadmium und Schwefelarsen haben die Eigenschaft, Wein zu entfärben, treten aber den Farbstoff an Alkohol ab. Schwefelzink fällt Naturweinfarbstoff nicht vollständig, Alkohol wird durch den Niederschlag schwach weinroth gefärbt, dagegen fällt es auch Fuchsin, das aus dem Niederschlage durch Alkohol ausgezogen werden kann.

M. Zechini **) bemerkt, dass die *Abwesenheit von Nitraten* im Weine nicht Gewähr dafür bietet, dass kein Wasser zugesetzt ist, da z. B. nach Borgmann durch Fermentbildung die Nitrate zerstört werden können; doch auch die Anwesenheit von Nitraten lässt nicht mit Sicherheit auf unerlaubte Manipulationen schliessen, da bei der Empfindlichkeit der Reaction auch Rückbleibsel des Spülwassers der Fässer die Reaction auf Nitrate hervorrufen können. Ferner bemerkt Z., dass der Nachweis der Nitrate in vielen Fällen nicht ganz leicht ist, und besonders die bei der Zufügung von schwefelsaurem Diphenylamin häufig auftretende braune Färbung erschwert das Erkennen der blauen Farbe, deren Erscheinen die Gegenwart der Nitrate anzeigt, ungemein. Oft kann man sich helfen, indem man über die Lösung von Diphenylamin in einem Probierröhrchen die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig schichtet; in diesem Falle tritt an der Berührungsfläche die blaue Farbe vor der braunen auf. Z. schlägt schliesslich folgendes Verfahren vor: Man giebt 50—100 cc Wein in eine Porzellanschale, stumpft die Säure mit einem geringen Ueberschuss von Kalkwasser ab, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand möglichst von den Wänden los und fügt 20—30 cc 92—95 %igen Alkohol hinzu. Nach etwa 10 Minuten langem Rühren filtrirt man und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von schwefelsaurem Diphenylamin versetzt: er darf keine Nitrate enthalten. Zu dem auf dem Filter befindlichen Rückstande fügt man nun ca. 1 cc Wasser, rührt gut um und setzt zu der einen Hälfte schwefelsaures Diphenylamin hinzu. Tritt eine starke blaue Färbung auf, so verdünnt man die andere Hälfte und nimmt

*) L'Orosi 1890, 13, 257.
**) Le Stazione speriment. agric. ital. 1890, 18, 35; durch Chem. Centralblatt.

wiederum die Hälfte zu einem neuen Versuche etc., so kann man auch ein Urtheil über die Menge der im Weine enthaltenen Nitrate gewinnen.

Zechini und Silva*) haben Versuche angestellt, um den Einfluss des *Gypsens auf den Säuregehalt des Weines* und auf die *Schnelligkeit des Gährungsverlaufes* festzustellen. Der gegypste Most ergab ein saureres Getränk, als der ungegypste. Die Verfasser schreiben dem Gyps eine beschleunigende Wirkung auf die Gährung zu; auch der mit Phosphat versetzte Wein vergohr schneller als Wein ohne jeden Zusatz. Die gegypsten Weine waren tiefer gefärbt, aber herber, die ohne Zusatz vergohrenen leichter veränderlich als die anderen. Der mit Phosphat versetzte Wein hatte einen bläulichen Farbenton, der mit Kaolin geklärte war ziemlich fein, aber nicht lebhaft gefärbt. Ein Versetzen des Mostes mit Kaolin und Weinsäure ist dem Gypsen und besonders dem Phosphatieren vorzuziehen.

Rechtsdrehende Weine von E. List**). List erhielt eine Anzahl von Weinen zur Untersuchung, die, von einem Grossgrundbesitzer Frankens gezogen, schon von verschiedenen untersucht und übereinstimmend als mit Stärkezucker vergohren erklärt worden waren, da ihre polarimetrische Untersuchung direct + 0,3° und 0,5° W. und ihr Alkoholauszug (nach Nessler) bis über + 3° ergab. Die Verwendung von Stärkezucker war nicht leicht anzunehmen; Verfasser versetzte deshalb die Weine mit kräftiger Hefe, wobei nach 9tägigem Stehen die Rechtsdrehung verschwand. Die rechtsdrehende Substanz ist somit eine schwer vergährbare Dextrose, wie sie von E. v. Raumer im Naturhonige aufgefunden worden ist, welche bei mangelnder Energie der Hefe unverändert bleibt und erst vollständig vergährt, wenn grössere Mengen frischer Hefe darauf einwirken. — List räth deshalb, in Zukunft jeden optisch activen Wein erst mit frischer Hefe vergähren zu lassen, ehe die von dem Reichsgesundheitsamte vorgeschriebene Prüfung des Weines auf Stärkezucker vorgenommen wird. Eine Rechtsdrehung des Weines, eine auch sehr starke Rechtsdrehung des Alkoholauszuges nach Nessler genügt nicht mehr, einen Wein als mit Stärkezucker versetzt zu erklären.

Ammoniakgehalt in Most und Wein von C. Amthor***). Durch eine Reihe von Untersuchungen von aus frischen, gewaschenen Traubenbeeren selbst hergestellten und sofort verarbeiteten Mosten wurde festgestellt, dass das Ammoniak ein natürlicher Bestandtheil des Weinmostes ist. Während der Gährung verschwindet das Ammoniak grösstentheils, aber es sind in den Weinen stets geringe Mengen Ammoniak enthalten. In grösserer Menge findet sich Ammoniak in den sogenannten Hefeweinen,

---

*) Le Stazione speriment. agric. ital. 1889, 16; durch Vierteljahresschrift üb d. Fortschritte d. Chemie a. d. Geb. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1890, 4, 339.

**) Chem.-Zeit. 1890, 14, 804.

***) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 27.

erhalten durch Auspressen der Weinhefe in Folge von Zersetzung der Hefe.

L. Pfeifer*) stellt auf der Versammlung bayerischer Vertreter der angew. Chemie den Antrag zu ermitteln: 1. Welche Mengen von Schwefeldioxyd zur Conservirung von Wein nöthig sind, welche Zeit, und in welcher Menge das durch das Schwefeln in den Wein gelangte Schwefeldioxyd als solches darin nachzuweisen ist. 2. Vorbehaltlich späterer Reduction seien als zulässiges Maximum an Schwefeldioxyd für den Liter Wein die 80 mg pro Liter, welche sich als positiv schädlich erweisen, zu erklären. Antrag 2. wurde in folgender von Hilger vorgeschlagenen Fassung angenommen: Weine, die mehr als 80 mg Schwefeldioxyd im Liter enthalten, sind als stark geschwefelt zu bezeichnen.

Kämmerer fand bis 210 mg im Liter, Medicus bis 77, Stockmayer bis 150, Hilger bis 140, Kayser sogar bis 240 mg Schwefeldioxyd im Liter.

Nachweis von gesundheitsschädlichen mineralischen Verunreinigungen im Wein von Leo Liebermann**).

Nachweis von Kupfer, Blei und Arsen. 100 cc Wein werden zur Hälfte eingedampft, mit 10 bis 15 cc Salzsäure versetzt und dann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Wein, welcher von Metallen jener Gruppen, zu denen Blei, Kupfer und Arsen gehören, nichts enthält, bleibt hierbei völlig rein und behält seine ursprüngliche Farbe; anderenfalls entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag.

Zur weiteren Untersuchung des event. erhaltenen Niederschlags übergiesst man das denselben enthaltende Filter in einer Porzellanschale mit etwas verdünnter Salpetersäure, kocht und filtrirt. Das Filtrat wird zum Nachweise des Bleies mit 1/4 verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hat sich auch nach längerem Stehen nichts abgeschieden, so kocht man die Flüssigkeit, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Die Anwesenheit irgend beträchtlicherer Mengen von Kupfer giebt sich schon durch die Farbe zu erkennen; jedenfalls genügt die Reaction mit Ammoniak. Die noch viel empfindlichere Ferrocyankalium-Reaction ist für die Praxis wegen ihrer allzugrossen Empfindlichkeit weniger zu empfehlen. Auf Arsen prüft man die auf obige Weise erhaltene schwefelsaure Lösung nach der Gutzeit'schen Methode.

Nachweis von Zink. Der Wein wird zur Hälfte verdampft, mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann mit überschüssiger Essigsäure und hierauf bis zum ursprünglichen Volumen mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Bei Anwesenheit von Zink entsteht ein grauer, bei Rothwein ein violettgrauer Niederschlag. Der Niederschlag wird ausgewaschen — jedoch lässt sich der Farbstoff nicht vollständig entfernen — und in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei darauf geachtet wird, ob eine Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet. Man kocht bis zur Verjagung des H_2S, filtrirt abermals und versetzt das Filtrat mit Kalilauge

*) Pharmaceut. Centralhalle 1890, 31, 323.
**) Chem.-Zeit. 1890, 14, 635.

es entsteht ein Niederschlag, welcher sich theilweise in einem Ueberschusse von Kalilauge löst. Die Lösung wird durch Glaswolle oder sehr dichte Leinwand filtrirt. In dem mit etwas Wasser verdünnten Filtrate erzeugt Salmiaklösung bei Gegenwart von Zink einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Salmiak wieder löst.

E. Polenske*) hat ein als *Rothweinfarbe* n/m von Delventhal in den Handel gebrachtes Präparat analysirt. 1 cc desselben ertheilten einem Liter Wasser eine dem Rothwein ähnliche Farbe. 100 g der dicken Flüssigkeit enthielten: 11,3 g Alkohol, 50,2 g Wasser und 38,8 g Rückstand (bei 110°); in letzterem wurden gefunden: 0,01 g Arsen, 2 g rosanilinsulfosaures Natrium, 8,25 g Traubenzucker, 20,15 g Dextrin, reichlich Zuckercouleur, 0,952 g Asche mit 0,091 g P_2O_5, 0,0352 g SO_3, 0,051 g Chlor, 0,068 g CaO, 0,02 g MgO, 0,306 g Na_2O, 0,057 K_2O.

Untersuchung von Medicinal-Tokayer-Weinen. Nach einem Ueberblick über die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Tokayerweinen oder Süssweinen, welche der Klasse der Kunstweine angehören, berichtet A. Rössing**) über die verschiedenen Arten der Bereitung derselben.

1. Versetzen von reinem Saft ungarischer Trauben mit Trockenbeersaft. (Trockenbeeren zumeist griechische oder andere Rosinen).
2. Keltern von Trockenbeeren (Rosinen, Cibeben) mit süssem Most.
3. Zusatz von Zucker zum Most vor der Gährung.
4. Zusatz von Zuckerlösung zu vergohrenem Traubensaft.

Obgleich bei dem Tokayer-Wein, als Kunstwein, Zusätze von fuselfreiem Alkohol sowie reinem Rohrzucker (käuflicher Stärkezucker ist seiner Unreinheit wegen zu beanstanden) erlaubt sind, so soll doch bei Medicinalweinen der Zucker nur von dem Saft der Trauben oder Traubenbeeren herrühren, oder höchstens vor der Gährung zugesetzt sein. Für die Beurtheilung der Güte genannter Weine sind nachfolgende Punkte maassgebend: 1. spec. Gew., 2. Alkohol, 3. Extract, 4. freie Säure, 5. Traubenzucker, 6. Phosphorsäure, 7. Mineralstoffe, 8. Abwesenheit von Rohr- und Stärkezucker.

Bei extractreichen Weinen ist das spec. Gew. stets etwas über 1. Der Alkoholgehalt vor dem Zusatz von Sprit ist abhängig von dem Zuckergehalt des Mostes, während die Concentration des Trockenbeersaftes die Höhe des Extractgehaltes bedingt. Der Gehalt an freier Säure beträgt meist 0,7—0,8 in 100 cc, derjenige an Phosphorsäureanhydrid mindestens 0,04 in 100 cc Wein. Die Menge des Traubenzuckers richtet sich nach der Güte der Beeren und dem eventuellen Zusatz von Zucker. Es ist daher bei Untersuchung eines Weines vor allem ausser dem Gehalt an Phosphorsäure, vorhandener Rohrzucker und zugesetzter Stärkezucker zu

*) Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amt 6, 303—4.
**) Apoth.-Zeit. V, 1890, 104.

ermitteln. Die Bestimmung des Traubenzuckers sowie des durch Mineralsäure invertirten Rohrzuckers erfolgt mittelst Titration mit Fehling'scher Lösung, während man über das Vorhandensein von Rohr- und Stärkezucker durch die Untersuchung des Weines im polarisirten Lichte Aufschluss erhält. Da es Weine im Handel giebt, die mit einem Naturproduct wenig oder gar nichts gemein haben und so geschickt verfälscht sind, dass es selbst dem Chemiker schwer wird, den Betrug zu erkennen, so schlägt Verfasser vor, bei Anwendung fremder Medicinalweine von Seiten der Aerzte sich einer möglichst grossen Zurückhaltung zu befleissigen und unseren guten deutschen Weinen, nöthigenfalls mit Zucker versetzt, eine grössere Beachtung zu schenken.

Amplosia, reiner unvergohrener Traubensaft, dargestellt von Schmidt-Achert, enthält nach der Analyse von Fresenius*):

	Gramm	
Alkohol	0,018	
Extract	19,80	in 100 cc
Zucker (als Traubenz. ber.)	16,82	
Mineralstoffe	0,27	
Freie Säure (als Weins. ber.)	0,83	
Flücht. Säure (als Essigs. ber.)	0,048	
Weinstein	0,41	
Schwefelsäure	0,0309	
Phosphorsäure	0,0307	
Kalk	0,022	
Magnesia	0,0209	
Kali	0,1129	
Natron	0,0261	
Benzoësäure	0,097	
Spec. Gew.	1,0763	

H. Eckenroth fand**):

	Gramm	
Alkohol	0,015	in 100 cc
Extract	21,64	
Zucker	19,82	
Mineralstoffe	0,312	
Freie Säure	0,937	
Flüchtige Säure	0,0457	
Phosphorsäure	0,03	
Spec. Gew.	1,0805	

Die obigen Spuren von Alkohol finden sich auch in ganz frisch gepresstem Traubensaft (Fresenius). Amplosia kann nicht nur als alkoholfreies Genussmittel, sondern auch als Heilmittel Verwendung finden. $^1/_2$—1 Liter täglich genommen, befördern die Ernährung, grössere Dosen wirken gelinde abführend.

Analysen rumänischer Weine von Taubes Bârladu***). Aus

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.
**) Pharm. Ztg. 1890, 35, 760.
***) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. und Hygiene 1889, 31, 250.

einem Berichte des bekannten rumänischen Agronomen V. Cârnu Munteanu, Director der agronomischen Station zu Bukarest (Economica nationale 1889, 43 u. 44) entnimmt der Verfasser folgende Tabelle der rumänischen Weine:

Bezirk	Weisse Weine			Rothe Weine		
	Alkohol in Volumprocenten	Extract in Gramm pro Liter	Verlangtes Extract vom französischen Zoll	Alkohol in Volumprocenten	Extract in Gramm pro Liter	Verlangtes Extract vom französischen Zoll
Bacau	9,26	16,85	18,52	9,12	18,55	18,24
Botosani	9,01	18,04	18,02	10,05	22,58	20,10
Covorluin . . .	8,44	14,91	16,88	9,54	19,27	19,08
Dâmbovita . . .	9,71	16,56	19,42	9,61	17,30	19,22
Jassy	10,07	16,28	20,14	11,19	22,02	22,38
Mehedinti . . .	—	—	—	12,80	27,25	25,60
Muscel	12,26	17,90	20,52	10,31 (?)	22,00	21,02
Neamtu	8,18	18,23	16,36	9,45	18,77	18,90
Putna	10,57	15,43	21,14	9,61	20,64	19,22
R.-Sarat . . .	10,10	16,14	20,00	9,64	20,64	19,22
Tulcea	10,54	15,61	21,08	—	—	—
Allgemeine Mitte .	9,60	16,59	19,20	20,90	20,90	20,30

Aus dieser Tabelle (nach 182 Analysen) geht hervor, dass nur die weissen Weine der Bezirke Botosani und Neamtu eine hinreichende Menge Extract besitzen im Vergleiche mit ihrem Reichthume an Alkohol, um in Frankreich zugelassen zu werden, während fast alle rothen immer noch die verlangte Beschaffenheit haben, ausgenommen die der Bezirke Dâmbovita und Neamtu. Die Ursache, dass die rumänischen Weine nicht den vom französischen Zollamte verlangten Extractgehalt aufweisen können, liegt nicht etwa in einem Zusatze von Wasser etc., sondern in ihrer eigenen Natur und in der Art der Behandlung der Weine.

Algerischer Wein wird von W. Thomas*) empfohlen als guter reiner Wein. Die Analyse gab folgende Daten: In 100 cc Alkohol 9,17, Glycerin 0,672, Extract 2,742, Mineralstoffe 0,358, freie Säure 0,746, Phosphorsäure 0,031, Polarisation $\pm$ 0.

La Biche**) bemerkt über *Färbung des Aepfelweines.* Aepfelwein wird künstlich am häufigsten mit Karamel, Mohn, Kochenille, Orleans, Krapp, Curcuma, Katechu, Möhren, Rüben, gewissen Farbhölzern und deren Extracten etc. gefärbt. Zum Nachweise der künstlichen Färbung im Allgemeinen verfährt B. wie folgt: 1. Man säuert den Wein mit Gerbsäure an und fügt Gelatinelösung hinzu. Ist der Aepfelwein rein, so entsteht ein bei alten Weinen zwischen blassbraun und röthlichbraun variirender Niederschlag, bei jungen

*) Pharm. Ztg. 1890, 35, 274.

**) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 3, 192.

bernsteinfarbenen Weinen ist er bernsteinfarben, bei nicht bernsteinfarbenen weissgrau; die überstehende Flüssigkeit ist stets farblos. 2. Bleiessig erzeugt einen weisslichen Niederschlag; die Flüssigkeit ist farblos. Bei künstlich gefärbten Weinen ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag meist mehr oder weniger gefärbt. Ein echter Aepfelwein soll in minimo 5,5 Vol.-% Alkohol und 1,8 Gew.-% Extract bei 100 ° enthalten. B. will durch qualitative Reactionen auch noch die einzelnen künstlichen Farbstoffe erkennen.

Spirituosa.

Ed. Polenske*) berichtet über *einige zur Verstärkung spirituöser Getränke, bezw. zur Herstellung künstlichen Branntweins und Cognacs im Handel befindliche Essenzen.* Wenngleich für derartige Untersuchungen ein eigentlicher Analysengang nicht denkbar, so eignen sich doch gewisse Operationen zur allgemeinen Anwendung und mögen deshalb so, wie sie vom Verfasser ausgeführt wurden, hier Platz finden. Der Extractgehalt wurde durch Trocknen bei 110 °, bei extractreichen Essenzen unter Zuhülfenahme von Sand bestimmt. Vor Allem war es allerdings der Geschmack und der Geruchssinn, welche Fuselöl, gewisse Ester, Essigsäure, Vanillin etc. erkennen liessen. Bei Wasserzusatz eintretende Trübungen liessen ätherische Oele oder Harze z. B. Perubalsam, Weinbeeröl vermuthen. Da Alkohol die Erkennung mancher Bestandtheile verdeckt, so empfahl es sich auf ungefähr 10 Alkoholprocente zu verdünnen, die verdünnte Essenz ca. dreimal mit Aether oder Chloroform auszuschütteln, das gesammte, mit Wasser gewaschene Ausschüttelungsmittel durch einen Luftstrom zu verdunsten und den Rückstand durch den Geruchssinn zu prüfen. Die wichtigste Operation war jedoch die Destillation von 100—300 cc der Essenz. Hierdurch wurde ein etwa 80 % betragendes Destillat I und Rückstand II getrennt.

Im Destillat I waren enthalten die flüchtigen Ester, das ätherische Oel, das Fuselöl, theilweise Oenanthäther, flüchtige Säuren etc. Sauer reagirende Destillate wurden unter Anwendung von Phenolphtalein mit Kalilauge neutralisirt und die Destillation unter Wasserzusatz wiederholt. Der Destillationsrückstand wurde mit Rückstand II vereinigt. Behufs Verseifung der Ester wurde das neutrale Destillat mit 2—4 g kaustischem Alkali $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim darauffolgenden Destilliren enthielt das Destillat Ia den Alkohol, das Fuselöl und die ätherischen Oele. Auf das verwendete Volum der Essenz mit destillirtem Wasser aufgefüllt, diente Ia zur Bestimmung des Alkohols und des Fuselöls (Chloroformausschüttelung nach Röse). Durch Verseifung nicht zersetzte Oele waren neben dem Fuselöle im Chloroform zu suchen. Nach Verdunsten des Chloroforms mit Hülfe eines kalten Luftstromes konnte am Geruch das etwa vorhandene äthe-

*) Apoth.-Ztg. 1890, V, 358.

rische Oel erkannt werden. Der vom Destillate Ia bleibende Rückstand Ib enthält nunmehr noch die Kalisalze der Estersäuren. Ib wird mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Bei Anwesenheit von Weinbeeröl in der Essenz zeigten sich im zuerst übergehenden Destillate in der Kälte erstarrende Oeltropfen von Caprin und Caprylsäure. Dieselben wurden abfiltrirt und durch das Verhalten ihrer Kalk- und Barytsalze in alkoholischer und wässeriger Lösung als solche identificirt.

Das von den Fettsäuren des Weinbeeröls befreite Filtrat, welches die niederen Fettsäuren enthielt, wurde durch Barytlösung titrirt, zur Trockne gedampft und gewogen und bei einer hinreichenden Menge die Barytsalze durch absoluten Alkohol nach Luck getrennt.

Ameisensäure wurde durch Quecksilberchlorid erkannt, die Zimtsäure und Benzoësäure dem sauren Destillate der Fettsäuren durch Aether entzogen. Die hierbei in den Aether mit eingehenden Fettsäuren des Weinbeeröls sind leicht durch ihre Calciumsalze von denen genannter Säuren zu trennen.

Im Rückstand II konnte Vanillin durch den Geruch erkannt werden, Zucker durch den süssen Geschmack oder Karamelgeruch. Durch Ausschütteln mit Aether konnten Vanillin und manche Harze z. B. Capsicum, Perubalsam sowie einige Gewürze der Flüssigkeit entzogen werden.

Verfasser lässt nun eine Reihe von Essenzen, die er nach dieser Methode untersucht, folgen:

I. *Rheinische Cognacessenz* von Dr. Ludwig Erkmann Azey bei Mainz a. Rh.

In 1 Liter dieser Essenz wurden gefunden:

0,54 g	Citronenöl	
9,65	Weinbeeröl	
30,00	Essigsäureäthyläther	
21,80	Perubalsam	
0,20	Vanillin	
	Spuren von Buttersäure	Ester
	Ameisensäure	Ester
5,5	Harz (Perubalsam)	
1,1	Asche (eisenreich)	
77,00	Vol.-Proc.-Alkohol	
0,24	Vol.-Proc.-Fuselöl	

II. *Cognac-Essenz fine Champagne* mit Bouquet von Kölling und Schmidt-Zerbst.

In 1 Liter dieser Essenz gefunden:

1,10 g	freie Buttersäure, Spuren von freier Essigsäure
2,00	freie Ameisensäure
0,03	Vanillin
2,60	Weinbeeröl
7,50	Ameisensäureäthyläther
2,50	Buttersäureäthyläther, Spuren von Essigäther
1,40	trockenes Extract
0,04	Asche, 87 Vol.-%-Alkohol, 0,37 Vol.-% Fuselöl.

III. *Cognacgrundstoff* von Louis Maul-Berlin.

In 1 Liter dieser Essenz gefunden:

0,9 g	freie Essigsäure, Spuren freier Buttersäure
0,20	Vanillin
1,30	Weinbeeröl
0,96	Ameisensäureäthyläther
8,88	Essigsäureamyl- und Aethyläther
2,00	Buttersäureäthyläther
47,41	Extractivstoffe und Zucker
59,84	Volum.-% Alkohol und 0,212 Vol.-% Fuselöl.

IV. *Branntweinschärfe* von Stephan-Schwerin.

In 1 Liter dieser Essenz gefunden:

4,00 g Extract, welches
0,08 Asche hinterliess.

Alkoholgehalt 98 Volum-%. Ueberdies war eine nicht genau zu bestimmende Menge eines alkoholischen Auszugs von Capsicumfrüchten darin enthalten.

V. *Branntweinbasis* von Eduard Büttner-Leipzig.

In 1 Liter dieser Essenz gefunden:

8,00 g	Tannin
3,60	Glycerin
6,67	freie Weinsäure
1,87	freie Ameisensäure
22,80	freie Essigsäure
1,20	Ameisensäureäthyläther
16,50	Essigsäureäthyläther
3,12	Buttersäureäthyläther
15,00	Essigsäureamyläther
	Capsicumtinctur
	Spuren Zucker
	Weinbeeröl
15,60	Extract
0,06	Asche
63 Vol.-%	Alkohol und 1,16 Vol.-% Fuselöl.

VI. *Kornbranntweinessenz* von Louis Maul-Berlin.

In 1 Liter Essenz gefunden:

0,65 g	Essigsäure-Buttersäure-Ester
0,16	Weinbeeröl
6,14	Extract
56,7 Vol.-%	Alkohol mit Einschluss von 24,8 Vol.-% Fuselöl.

VII. *Nordhäuser Korngrundstoff* von Louis Maul-Berlin.

In 1 Liter Essenz gefunden:

0,44 g	freie Buttersäure, Spuren von Ameisensäure
0,40	Buttersäureester
9,53	Extract
30,3 Vol.-%	Alkohol, 0,2 Vol.-% Fuselöl.

Gewürznelken, Quillajarinde, weisser Kaneel schienen gleichfalls darin enthalten zu sein.

VIII. *Nordhäuser Kornwürze* von Delvendahl u. Küntzel-Berlin.

In 1 Liter dieser Würze wurden gefunden:

0,068 g freie Ameisensäure
0,924 freie Buttersäure
0,640 Essigsäureäthyläther
0,130 Ameisensäureäthyläther
89,50 Extract
40,00 Vol.-% Alkohol, 0.32 Vol.-% Fuselöl.

Auch diese Essenz schien Quillajarindeauszug zu enthalten.

Weiter macht Ed. Polenske*) über einige zur *Verstärkung spirituöser Getränke resp. zur Herstellung künstlichen Branntweins und Cognacs im Handel befindliche Essenzen* die folgenden Mittheilungen: *Cognacessenz* von Delvendahl und Künzel, Berlin. Spec. Gew. 0,9283. 1 Liter enthielt: 0,33 g freie Aepfelsäure, 0,18 freie Essigsäure, 0,66 Weinbeeröl, 9,26 Extract mit 6,73 Traubenzucker, 0,248 g Asche. Ausserdem Spuren von Essigsäure- und Ameisensäureestern. Die Asche enthielt 20 % K_2O und 6 % P_2O_5. Der Alkoholgehalt betrug 54,92 Vol.-%; die Essenz scheint hauptsächlich ein Pflanzenauszug zu sein.

Cognacfaçon von demselben. Spec. Gew. 0,886. 1 Liter enthielt: 0,06 Vanillin, 0,22 Weinbeeröl, 6,0 Essigsäureamyläther und Essigsäureäthyläther, 1,00 Extract, 0,32 Traubenzucker. Der Alkoholgehalt betrug 71,3 Volum-%. Der klebrige Verdunstungsrückstand des Alkohols, dem vorher das Vanillin entzogen war, besass den Geruch und Geschmack nach Veilchenwurzel.

Rumfaçon von demselben: Spec. Gew. 0,906. 1 Liter enthielt: 0,12 g Ameisensäureäthyläther, 10,35 g Extract, 5,58 g Traubenzucker, 1,74 Rohzucker, 0,106 g Asche. Der Alkoholgehalt betrug 64,54 Volum-%. Der Aetherauszug roch nach Gewürznelken, die Farbe bestand aus Zuckercouleur im Wesentlichen.

Aracfaçon von demselben: Spec. Gew. 0,924. 1 Liter enthielt: Vanillin und Weinbeeröl deutlich wahrnehmbare Mengen. 5,53 g Extract mit 4,68 g Rohrzucker, 0,07 g Asche. Die freien flüchtigen Säuren, vorwiegend Essigsäure und geringe Menge Ameisensäure und Buttersäure, erforderte zur Neutralisation 60 cc $^1/_{10}$ Alkali. Der Alkoholgehalt betrug 55,85 Volum-% mit Spuren Fuselöl. Der Aetherrückstand roch nach Nelkenöl.

Zur Untersuchung von Branntwein auf denaturirten Spiritus von O. Schweissinger**). Derselbe fasst das Resultat seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: Die Methoden, welche auf Nachweis des Methylalkohols beruhen, sind theils umständlich, theils unzuverlässig. Die quantitative Bestimmung des Pyridins als Quecksilberchloridpyridin giebt ungenaue Resultate; als qualitativer Nachweis ist diese Reaction bei Anwesenheit von 5 bis 10 % denaturirtem Spiritus noch brauchbar; Zucker verhindert die Reaction resp. macht sie undeutlich. Mit Dimethylorange als Indicator kann das Pyridin auch bei Gegenwart von Zucker und ätherischen Oelen, selbst bei Anwesenheit von nur geringen Mengen, direct titrirt werden. Grössere Mengen von

*) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1890, 6, 518.

**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 141.

Carbonaten im Wasser stören die Reaction, und muss in diesem Falle das Pyridin durch Destillation abgetrennt werden.

Versuche von F. Strassmann*) führen zu der Wahrscheinlichkeit, dass der *Fuselgehalt* im Branntwein die schädliche Wirkung nicht erhöht, denn für die stärker deletäre Wirkung eines Spiritus mit 0,5—5 % Fusel gegenüber einem völlig fuselfreien hat bisher weder die klinische Erfahrung, noch das Thierexperiment Beweise gebracht.

J. Traube**) bemerkt zur *Bestimmung von Fuselöl in Spiritus* nach Stutzer und Reitmair, welche Einwände gegen das Kapillarimeter von T. erhoben, dass es Producte giebt, die nur bei dem Röse'schen Verfahren in einem dem Fuselöle entgegengesetzten Sinne wirken, und dass die Vorlaufproducte, wie Jorissen und Hairs bemerkt haben, im Kapillarimeter und Stalagmometer einen weit geringeren Einfluss ausüben, als bei dem Chloroformverfahren, und dass die vorkommenden Mengen ätherischer Oele in den Apparaten von T. nicht nachweisbar sind. Die Versuche von Sell, bei denen grosse Mengen ätherischer Oele, Aldehyd, Paraldehyd etc. zugesetzt wurden, kann T. nicht als entscheidend erachten, da dieselben den natürlichen Verhältnissen nicht entsprechen. Für wenig geübte Analytiker hält T. mit Fresenius die stalagmometrische Methode für die relativ einfachste, bei genaueren Untersuchungen ist die Röse'sche, die bei 50 % Alkohol-Stärke ausgeführt werden sollte, oder eines der beiden kapillarimetrischen Verfahren zu wählen. Für Bestimmungen des Vorlaufs verweist T. nochmals auf das Vaporimeter. Eine Concentration bei fuselärmeren Spriten gelingt, wenn man wie folgt verfährt: 5—600 cc wässeriger Pottaschelösung (spec. Gew. 1,23—1,24) erwärmt man auf ca. 60° und fügt von dem zu untersuchenden Branntwein oder Spiritus, der vorher auf 80—85° Tralles, event. durch Destillation, gebracht war, so lange hinzu, bis sich eine obere Schicht von ca. $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ des Volums der gesammten Flüssigkeit abgesetzt hat. Es werden ca. 100 cc 80 %igen Alkohols nöthig sein. Man trennt die Schichten und giebt zu der unteren noch zweimal ca. 20 cc eines 50 %igen reinen Spiritus. Die hierdurch zweimal gebildete, obere Schicht extrahirt das Fuselöl. Man destillirt die vereinigten oberen Schichten und bestimmt das Fuselöl wie gewöhnlich. Das Fuselöl wird bis auf einen verschwindenden Verlust auf den 3. bis 4. Theil des ursprünglichen Volums beschränkt.

Ueber den Fuselgehalt der Branntweine in den verschiedenen Theilen des deutschen Reiches von E. Sell***). Verfasser fand nach zahlreichen Analysen folgenden Fuselgehalt in 100 % Alkohol: Elsass-Lothringen 0,641, Westfalen 0,397, Baden 0,396, Ostpreussen 0,381, Posen 0,365, Rheinprovinz 0,332, Westpreussen 0,326, Schleswig-Holstein 0,321, Bremen 0,291, Pommern und

*) Deutsche Vierteljahresschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 22, 418.
**) Chemiker Zeitg. 1890, 14, 1410.
***) Zeitschr. f. Spiritus-Industrie 1889, 19.

Mecklenburg 0,264, Schlesien 0,263, Hessen-Nassau und Grossherzogthum Hessen 0,217, Königreich Sachsen 0,217, Bayern 0,215, Hannover 0,201, Württemberg 0,199, Brandenburg 0,162, Anhalt, Braunschweig, Thüringen 0,022, Provinz Sachsen 0,016. Darnach ist die Stärke des Fuselgehaltes in den einzelnen Bezirken eine sehr verschiedene, jedoch besteht kein Unterschied im Fuselgehalt zwischen den östlichen und westlichen Bezirken, also zwischen den Consumbezirken für Kornbranntwein und Kartoffelbranntwein, zu Ungunsten der letzteren. Für das Gebiet des Kornbranntweins wurden gefunden im Mittel 0,3025 % Fusel in 100 %, für dasjenige des Kartoffelbranntweins 0,3215 %. Wenn hiernach der Fuselgehalt im Korn- und Kartoffelbranntwein sich als gleich ergiebt, so folgt daraus in Berücksichtigung des im Westen geübten Spritzusatzes, dass der Kornrohspiritus fuselreicher ist als der Kartoffelrohspiritus.

P. Behrend*), über die *Herstellung von Branntwein aus Wachholderbeeren.* Wachholderbeeren italienischer Herkunft enthielten:

	Wasser	Rohproteïn	Aetherextract	Rohfaser	Asche	stickstofffreie Extracte	Zucker	In Wasser Löslichen
frisch	21,5	3,3	10,2	16,4	3,0	45,5	25,8	35,1
trocken	—	4,2	13,0	20,9	3,8	58,1	32,9	44.7

Das Rohproteïn enthält nur Eiweiss, der Zucker hat eine Linksdrehung von 11,8 ° und besteht wahrscheinlich aus Invertzucker mit einem Ueberschuss von Dextrose; Rohrzucker ist nicht vorhanden. Nach Vergährung enthält der Saft rechtsdrehenden Zucker, so dass es scheint, dass erst der Invertzucker vollständig vergähre. Das Aetherextract enthält wachs- und harzartige Körper und Juniperin; die alkoholische Lösung des Extractes besitzt Rechtsdrehung, die ein Viertel von der des Rohrzuckers beträgt. Zur Vergährung ist Zusatz von Hefe erforderlich, da den Wachholderbeeren zu wenig Gährungspilze anhaften. Es wurden 95,6 % des Zuckers vergohren und ein Saft erhalten mit 6,27 % Extract, 0,88 % rechtsdrehendem Zucker und 6,8 Vol.-% Alkohol. Es muss zweimal destillirt werden, weil das erste Destillat mit 18—20 Vol.-% Alkohol trübe ist. Wo Wachholderbeeren billig zu erlangen sind, erscheint die Darstellung von guten Branntweinen daraus möglicherweise rentabel.

Nach einem Gutachten der *Hamburger Berathungsbehörde***) für das Zollwesen ist *Cognac, Rum und Arac* als verfälscht zu betrachten, wenn irgend welche Menge gewöhnlichen Branntweins

---

*) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1890, 13, 253.

**) Zeitschrift f. Nahrungsmitteluntersuchung u. Hygiene 3, 227.

zugesetzt ist. Andere Zusätze, welche handelsüblicher Weise bereits in den Productionsländern zur Verbesserung der Qualität und des Aussehens der Waare hinzugefügt werden und von den Fabrikanten als Fabrikgeheimnisse strenge gehütet zu werden pflegen, könnten, wenn sie verhältnissmässig gering sind, den Charakter der Waare nicht beeinträchtigen. Von diesem Gesichtspunkt aus könne z. B. die Verwendung von Karamel ebensowenig Beanstandung finden, wie etwa Zusatz von Fruchtäther zum Rum.

Ueber *Spiritus e vino* (Weinbranntwein) Ph. Germ. III theilen Töllner & Bergmann*) in Bremen Folgendes mit: Die zweite Ausgabe der Pharmacopoea Germanica forderte unter der Bezeichnung Spiritus vini Cognac ein Weindestillat, welches in Frankreich und speciell in der Umgegend der Stadt Cognac erzeugt wird. Aus Frankreich wurde laut Angabe des Ministeriums jedoch mehr als das Zehnfache unter dem Namen Cognac ausgeführt, als wirklich aus Wein gebrannt wurde. Der Weg der Analyse dieser Producte ist ein höchst unsicherer. Wohl aus diesem Grunde lässt das neue Arzneibuch für das deutsche Reich die Bezeichnung „Cognac" fort und verlangt unter „Spiritus e vino" ein Destillationsproduct des Weines ohne nähere Bezeichnung der Productionssorte.

Die in Deutschland gewonnenen Weinbranntweine sind für den dritten oder vierten Theil des Preises ihrer französischen Vettern erhältlich, können jedoch hinsichtlich des Geschmackes mit letzteren nicht concurriren. Selbst bei den feinsten deutschen Destillaten tritt bei Verdünnung mit dreifacher Menge Wasser von 40° ein eigenthümlicher weinbeerartiger Geruch und Geschmack hervor. Es liegt in der Natur und dem Klima unseres Landes begründet, dass der Saft der Traube, von einzelnen ganz bevorzugten Lagen abgesehen, nicht zur Gewinnung von Weindestillaten geeignet ist, es fehlt ihr der Grad der Vollreife.

Während also die französischen Cognacs sehr theuer, ferner ein grosser Procentsatz der Einfuhr kein Weindestillat ist, erscheinen unsere deutschen Weindestillate für medicinische Zwecke ungeeignet. Kalifornien erfüllt alle Bedingungen, welche an ein weinbauendes Land zu stellen sind, im vollkommensten Maasse. Die enorme Ertragsfähigkeit der kalifornischen Weinberge sichert sehr billiges Rohmaterial, und da die Weine durchschnittlich 12 % Alkoholgehalt haben, so kann aus Kalifornien ein reines Weindestillat zu mässigen Preisen in den Handel kommen.

Diese Annahme deckt sich völlig mit den wirklichen Verhältnissen. Eine Anzahl Proben, welche T. & B. von der kalifornischen Weingesellschaft zu den Preisen von M. 3,50 bis M. 4,50 pro Liter incl. Zoll vorgelegt wurden und welche sämmtlich reine Weindestillate sind, haben einen Alkoholgehalt von 50—55 Gewichtstheilen, angenehmen Geschmack, lieblichen Geruch, welcher sich

*) Pharm. Ztg. 1890. 35, 754.

am schönsten in der Verdünnung mit erwärmtem Wasser entfaltet, ein Beweis, dass keine künstliche Parfüms oder Tresterdestillationsproducte vorhanden sind. Für pharmaceutische Zwecke erscheint nun ein aus Muskateller-Traube gewonnener sehr aromatischer Weinbranntwein als besonders geeignet. Die kalifornische Regierung übt bei den Brennereien strenge Controlle. So verdient der kalifornische Weinbranntwein vor allen anderen Sorten den Vorzug.

Wasser.

Dem Berichte einer aus amerikanischen und englischen Chemikern zusammengesetzten Commission zur Feststellung einheitlicher Analysen-Resultate entnehmen wir, dass beschlossen wurde, *die Resultate von Wasseruntersuchungen* *) fernerhin in folgender Weise zusammenzustellen:

Gefunden in 100 000 Theilen Wassers:

Totalmenge der festen Substanzen { a) in Suspension . / a) in Lösung . .
Organischer Kohlenstoff . . . .
Organischer Stickstoff . . . .
Menge des verbrauchten Sauerstoffes bei Oxydation mit Kaliumpermanganat . . . .
Ammoniak, durch Kochen mit Natriumcarbonat . . .
Ammoniak, durch Kochen mit alkalischem Permanganat
Stickstoff in Form von Nitraten und Nitriten . . . .
Chlor . . . .
Härte { temporär . . . . / bleibend . . . . / total . . . .

Mineralwasser:
Calciumcarbonat ($CaCO_3$) . . . .
Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) . . . .
Natriumcarbonat (Na_2CO_3), berechnet aus der Alkalinität des Rückstandes nach dem Kochen und Abfiltriren vom gefällten $CaCO_3$ und $MgCO_3$ . . . .
Totalmenge an Ca . . . .
" " Mg . . . .
" " Ka . . . .
" " Na . . . .
Eisen (als Oxyd) . . . .
Eisen (als Oxydul) . . . .
Schwefelsäure . . . .
Salpetersäure . . . .
Salpetrige Säure . . . .
Phosphorsäure . . . .
Kieselsäure . . . .
Chlor . . . .

*) Chem. News. 1889, V, 61, No. 1561.

Brom . . . .
Jod . . . .
Schwefel (als Sulfid) . . . .

Aufgelöste Gase.

cc Gas bei 0° C. und 760 mm in 1 Liter Wassers.

Kohlensäureanhydrid (CO_2) . . . .
Sauerstoff . . . .
Stickstoff . . . .
Schwefelwasserstoff (H_2S) . . . .

Beiträge zur Untersuchung des Wassers von L. van Itallie*). Bei der Untersuchung verschiedener Wasserproben auf *salpetrige Säure* beobachtete der Verfasser, dass eine Titration der Säure durch Chamäleonlösung ungenaue und widersprechende Resultate ergiebt, wenn das zu untersuchende Wasser sehr viel organische Substanzen enthält, da diese mit der salpetrigen Säure zugleich oxydirt zu werden scheinen.

Bezüglich der Bestimmung der *organischen Substanz* in Wässern mittels Kaliumpermanganat hat man auf die Anwesenheit von Chloriden Rücksicht zu nehmen, da die Chamäleonlösung durch die bei der Titration frei gemachte Salzsäure nach der Gleichung



$$KaMnO_4 + 8HCl = MnCl_2 + KaCl + 5Cl + 4H_2O$$

zerlegt wird. Der Verfasser zieht aus den von ihm ausgeführten Analysen den Schluss, dass die Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser bei Anwesenheit von Chloriden unrichtige Resultate ergiebt. Bei der Untersuchung der niederländischen Trinkwasser ist vorgeschrieben, die Chloride erst mit schwefelsaurem Silber zu entfernen, bevor man zur Bestimmung der organischen Substanz schreitet.

Ueber einen *Apparat zur Bestimmung von Ammoniakverbindungen in Sand und Abwasser* berichtet A. Hazen**). Bei der Untersuchung von Filtersand, filtrirtem Wasser und Abwasser ist bisweilen die Bestimmung des freien und des Albuminoïdammoniaks erwünscht. Hierzu bringt Verfasser das Untersuchungsmaterial in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, dessen eine Bohrung durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr mit einem zweiten, grösseren, wasserenthaltenden Kolben in Verbindung steht, während die andere Bohrung zu einem Liebig'schen Kühler führt. Im grösseren Kolben wird Dampf entwickelt und durch denselben das freie Ammoniak schneller ausgetrieben, als durch directe Destillation mit Wasser. Die Condensation von Dampf in der kleinen Kochflasche ist unbedeutend und kann nöthigenfalls durch Erhitzen mit einer kleinen Flamme verhindert werden. Ist das freie Ammoniak übergetrieben, so setzt man zu dem Untersuchungsmaterial alkalische Permanganatlösung und destillirt von neuem. Die Gummistopfen und Verbindungsschläuche

*) Arch. de Pharm. 1889, 227, 1009.
**) Amer. Chem. Journ. 1890, 12, 427.

müssen vor der ersten Benutzung durch andauerndes Auskochen von Ammoniak befreit werden.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens von A. Hazen und H. W. Clack*). Um den durch unvollständige Condensation verursachten Verlust festzustellen, wurden Chlorammoniumlösungen von bekanntem Gehalte der Destillation unterworfen und hierbei im Destillat, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Smart, nur 85 bis 95 % des angewendeten Ammoniaks gefunden. Da aber die Menge des gefundenen Ammoniaks nicht stieg, wenn das Ende des Kühlrohres in kaltes Wasser tauchte, und da ferner ein Destillat der Chlorammoniumprobelösung bei wiederholter Destillation einen weiteren Verlust nicht mehr aufwies, so konnte die Differenz nicht auf Rechnung der unvollständigen Condensation gesetzt werden. Als Ursachen der gefundenen Ammoniakverluste wurde schliesslich der Temperaturunterschied der Destillate und der Probelösungen ermittelt. Die Temperatur der das zinnerne Kühlrohr verlassenden Destillate betrug nicht wesentlich mehr, als die des zur Kühlung benutzten Leitungswassers, nämlich etwa 5 %; die Probelösungen besassen Zimmertemperatur. Es wurde nun beobachtet, dass 4 cc Ammoniaklösung bei 30 ° dieselbe Färbung mit Nessler'schem Reagens gaben, wie 5 cc derselben Lösung bei 15 ° oder 6 cc bei 0 °. Eine Aenderung der Temperatur nach geschehenem Zusatz des Nessler'schen Reagenzes bewirkt eine wesentliche Farbenänderung nicht mehr. Es empfiehlt sich daher, die ammoniakhaltigen Destillate vor der colorimetrischen Bestimmung die Nacht über neben den Probelösungen stehen zu lassen, damit die Temperatur derselben gleich wird.

Zum *Nachweis von Salpetersäure im Wasser* empfiehlt G. Loof**) in 5 cc Wasser einige Centigramm salicylsaures Natrium zu lösen und 10 cc farblose Schwefelsäure in der Weise hinzuzufügen, dass man die Säure an der Gefässwandung hinunterfliessen lässt, so dass sich zwei Schichten bilden. Durch Schwenken des Gefässes bewirkt man die Mischung beider Flüssigkeiten und erhält der Menge der etwa vorhandenen Salpetersäure entsprechend eine tiefrothe bis blassgelbliche Flüssigkeit. Heftiges Schütteln ist zu vermeiden, da sonst ein Theil der Salpetersäure verloren geht. Die Färbungen halten sich mehrere Tage unverändert. Wasser, das 1 Theil N_2O_5 in 5000 Theilen enthält, färbt sich roth; 1 : 10000 rothgelb; 1 : 20 000 röthlich gelb; 1 : 50 000 gelblich; 1 : 100000 etwas weniger gelb. Bei dieser Verdünnung liegt die Reactionsgrenze. Die constanten, sehr verschiedenen Färbungen gestatten eine annähernde Schätzung der Salpetersäure.

Zur *Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Brunnenwasser* empfiehlt M. Rosenfeld***) als Reagens eine Lö-

*) Amer. Chem. Journ. 1890, 12, 425.
**) Pharm. Centralh. 1890, 31, 700.
***) Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 29, 661.

sung von 0,5 bis 1 g Pyrogallussäure in 100 cc Wasser. Man versetzt 3 cc der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit in einem nach unten spitz zulaufenden Reagirkelche mit 6 cc concentrirter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen der Pyrogallussäurelösung hinzu. Je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure färbt sich die obere Schicht der Flüssigkeit sofort oder nach einigen Minuten violett bis dunkelbraun. Bei einem Gehalte von 5 mg N_2O_5 im Liter tritt die Färbung nach wenigen Minuten, aber dann sehr deutlich ein, bei 10 mg entsteht nach dem Umschwenken sofort eine violette Färbung und bei 15 mg N_2O_5 im Liter ist die obere Schicht sofort oder nach einiger Zeit braun gefärbt. Sind im Liter weniger als 3 mg enthalten, so wird die Färbung erst nach einiger Zeit nach dem Umschwenken wahrnehmbar. Durch vergleichende Prüfung der Färbungen mit den in Salpetersäurelösungen von bekanntem Gehalte hervorgerufenen lässt sich der Gehalt eines Brunnenwassers an Salpetersäure annähernd schätzen und vor allem schnell bestimmen, ob ein Brunnenwasser mehr oder weniger als die zulässige Maximalmenge Salpetersäure enthält. — Zur *colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure* dient eine Lösung von 0,5 g Pyrogallussäure in 90 cc Wasser und 10 cc Schwefelsäure. Man giebt 100 cc der zu prüfenden Flüssigkeit in einen 18 bis 20 cm hohen Cylinder und versetzt mit 2 cc Pyrogallussäurelösung. Sind im Liter 0,4 mg N_2O_3 enthalten, so tritt sofort Gelbfärbung ein, bei 0,3 mg nach etwa 6 Minuten, bei 0,2 mg nach etwa 23 Minuten, während bei 0,1 mg N_2O_3 im Liter die Färbung erst nach etwa 7 Stunden deutlich bemerkbar wird. Der Unterschied in der Färbung ist bei einer Differenz von 0,005 mg salpetriger Säure in 100 cc Lösung bemerkbar, wenn 100 cc der Flüssigkeit nicht mehr als höchstens 0,05 mg N_2O_3 enthalten. Bei einem höheren Gehalte ist die entstehende Färbung, wenn sie von oben durch die Flüssigkeitsäule hindurch beobachtet wird, zu intensiv, so dass kleine Farbunterschiede nicht mehr bemerkbar werden.

Ueber einen von C. Denner zusammengestellten *Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser nach Schulze-Tiemann* berichtet E. Schmidt*).

Nach L. Spiegel giebt die *Salpetersäure-Bestimmungsmethode von Schulze-Tiemann* Fehler von mindestens 3 %. S. giebt eine Modification der Methode an**).

Colorimetrische Methoden zur Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser von Samuel Rideal***). Autor hatte Gelegenheit, einige sehr reine Trinkwasser auf ihren Gehalt an Nitraten zu prüfen, und stellte dabei Vergleiche an über den Werth zweier Methoden — der Phenolschwefelsäure- sowie der Hooker'schen

---

*) Apoth.-Zeitg. 1890, 5, 287.
**) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. (1890), 23, 1361—63.
***) Chem. News 1889, Vol. 60, No. 1566.

Carbazol-Methode —, welche wir bei dem hohen Interesse detaillirt wiedergeben.

I.

Die nöthigen Lösungen für die Phenolschwefelsäure-Methode sind:

a) eine Kaliumnitratlösung (0,7215 g in 1000 cc), welche in 1 cc = 0,0001 g Stickstoff enthält.

b) eine Lösung von Phenolschwefelsäure, welche bei Vornahme einer Analyse aus 15 g reiner krystallisierter Carbolsäure, 92,5 cc reiner concentrirter, natürlich nitratfreier Schwefelsäure, sowie 7,5 cc Wasser möglichst frisch zu bereiten ist.

Ferner bedarf man noch reiner H_2SO_4, sowie verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Die Anwendung der Methode ist folgende: Ein bekanntes Volum Wasser (100 cc oder 15 cc, je nach dem Gehalte an Nitraten) wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft; zu dem Rückstande giebt man 1 cc Phenolschwefelsäure, 1 cc H_2O, 3 Tropfen reiner H_2SO_4 und erwärmt die Mischung gelinde. Ist auch nur eine irgend beträchtliche Menge von Nitraten vorhanden, so tritt eine deutlich gelbe Farbenreaction ein (Bildung von Pikrat); man fügt Ammoniak im geringen Ueberschuss hinzu, verdünnt mit Wasser auf ca. 25 cc, giebt die Flüssigkeit in eine Nessler'sche Röhre, schwenkt die Porzellanschale gewissenhaft mit Wasser nach und verdünnt auf 100 cc. Die Farbe der Flüssigkeit wird dann verglichen mit der in gleicher Weise wie das zu untersuchende Wasser behandelten Kaliumnitratlösung, von welcher 0,1 bis 6 cc je nach dem Nitratgehalte des zu vergleichenden Wassers erforderlich sind. Es ist zu betonen, dass das Abdampfen des Wassers, sowie das Erwärmen des Wasserverdunstungsrückstandes mit den Reagentien sehr vorsichtig und nur bei Wasserbadtemperatur stattfinden darf.

II.

Zur Carbazolmethode bedarf man folgender Lösungen:

1. Kaliumnitratlösung, wie bei I. in 1 cc = 0,0001 Stickstoff enthaltend.
2. Silbersulfatlösung (4,3045 g ad litram), von welcher 1 cc $^1/_{100000}$ Chlor von 100 cc Wasser zu fällen vermag.
3. Aluminiumsulfatlösung, frei von Chloriden und Eisen (5 g ad litram).
4. Carbazollösung: 0,6 g Carbazol löst man in Eisessig und verdünnt mit Eisessig auf 100 cc. Zum Gebrauche nimmt man 1 cc dieser Lösung, vermischt mit 15 cc reiner H_2SO_4.

Zum Vergleiche verwendet man Kaliumnitratlösungen verschiedener Stärke mit 0,03, 0,05, 0,07 etc. Theilen N in 100000 Theilen. Die Ausführung der Carbazolmethode ist folgende:

Zu 100 cc des zu prüfenden Wassers, dessen Chloridgehalt vorher festgestellt wurde, giebt man so viel der Silbersulfatlösung, dass alle Chloride gefällt werden. Zu dieser Mischung, in welcher das Silberchlorid suspendirt ist, fügt man dann 2 cc der Aluminiumsulfatlösung und verdünnt dann die Flüssigkeit auf eine runde Zahl, z. B. auf 110 cc bei einem Chlorgehalte des Wassers von 1 bis 6 auf 100000. Von der nunmehr zu filtrirenden Flüssigkeit nimmt man zur Prüfung auf Nitrate 2 cc, fügt 4 cc concentrirter H_2SO_4 hinzu, kühlt ab und setzt dann 1 cc der Carbazollösung zu. Sind Nitrate vorhanden, so tritt fast augenblicklich eine mehr oder minder intensive grüne Farbenreaction ein.

Autor theilt mit, dass vermittelst der Carbazolmethode noch ein Gehalt von 0,0006 N (als Nitrat) festgestellt werden kann. Aus der Tabelle ist die Empfindlichkeit der beiden Methoden bei vergleichenden Versuchen ersichtlich:

Stickstoff in 100000 Theilen:

	Phenolschwefelsäure-methode:	Carbazolmethode:
1.	0,025	0,0247
2.	0,050	0,0450
3.	0,200	0,2090
4.	1,400	1,3800
5.	1,600	1,6500

Die geprüften Wässer waren eisenfrei; Autor hatte daher keine Gelegenheit, den Einfluss des Eisens auf die Empfindlichkeit der Reactionen zu beobachten.

Colorimetrische Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser nach A. E. Johnson*). J. stellt sich ein Reagens her durch Mischen von 80 cc Phenol mit 200 cc conc. H_2SO_4, digerirt acht Stunden auf dem Wasserbad und fügt nach der Abkühlung 420 cc Wasser und 140 cc conc. Salzsäure hinzu.

Zur Untersuchung werden in zwei Schalen 10 cc des zu untersuchenden Wassers und 10 cc einer Lösung von 0,07215 KNO_3 in 1 Liter Wasser (= 1 Theil Nitratstickstoff in 100000 Theilen Wasser) zur Trockne verdampft. Zu den Rückständen fügt man je 1 cc der obigen Phenolschwefelsäure, erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbade, bringt in 100 cc-Kolben, fügt NH_3 in geringem Ueberschuss hinzu, füllt bis zur Marke auf und vergleicht die beiden Lösungen colorimetrisch. Enthält das zu untersuchende Wasser sehr wenig Nitrate, so dampft man 20—50 cc ein, wenn sehr viel, nimmt man weniger als 10 cc.

R. Ormandy und J. B. Cohen**) empfehlen zur *Bestimmung von Nitraten und Nitriten im Wasser*, für die Reduction an Stelle der von Gladstone und Tribe vorgeschlagenen Zinkkupferpaare, solche von *Aluminiumquecksilber*, die dargestellt werden durch

*) Chemical News 61, 15.
**) Journ. of the Chemical Society 1890, 57, 811.

kurzes Eintauchen von Aluminiumblech in Sublimatlösung, anzuwenden. Das Aluminium muss vorher durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder in der freien Flamme von anhängendem Fett befreit werden, weil sich aus diesem zuweilen Ammoniak abspaltet. Nitrate und Nitrite werden weit schneller durch Aluminiumquecksilber als durch die Zinkkupferpaare reducirt zu Ammoniak, und wie die Belaganalysen ergaben, vollständig. Versuche mit faulenden Gelatinelösungen ergaben, dass durch Aluminiumquecksilberpaare die Zersetzung der Albuminoïde beschleunigt wird, und dass dabei stickstoffhaltige Verbindungen — wahrscheinlich Amidosäuren — entstehen, die auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak abspalten. Eine directe Abspaltung von Ammoniak, vor dem Zusatz der Kalilauge findet nicht statt. Die Zinkkupferpaare befördern weder die Zersetzung der Albuminoïde, noch bewirken sie directe Abspaltung von Ammoniak.

J. C. Thresh*) bemerkt zur *Bestimmung von Nitriten in Trinkwässern*: Die Färbung, welche Jodkaliumstärkelösung in saurer Lösung durch die Gegenwart von Nitriten erhält, ist ihrem Grade nach und der Zeit, in der sie auftritt, abhängig von der Gegenwart von Sauerstoff im Wasser, von der Temperatur, der Natur und Concentration der angewandten Säure, der Menge des Jodkaliums und der Stärke. Sind alle diese Bedingungen dieselben, so kann man durch Vergleich der Stärke der Blaufärbung und der Zeit, in der sie auftritt, bei Anwendung des zu untersuchenden Wassers und gleichzeitig eines solchen von bekanntem Nitritgehalte die Menge der salpetrigen Säure ermitteln. Als Reagentien dienen:

Jodkaliumstärkelösung bereitet aus 0,2 g Stärke, 1,0 g Kalilauge, 2,0 Jodkalium und 2 cc Wasser ohne Anwendung von Wärme; verdünnte Schwefelsäure (1 Vol.: 3 Vol. Wasser); Nitritlösung aus 0,493 g Natriumnitrit und 1 L. Wasser, also mit 1 mg Stickstoff im Cubikcentimeter. Man schüttelt das Wasser heftig mit Luft bis zur Sättigung, fügt zu 50 cc 1 cc der Jodkaliumstärkelösung und 1 cc der verdünnten Säure und rührt um. Tritt Bläuung schneller ein als in einer Sekunde, so muss man das Wasser verdünnen, bis der Eintritt der Bläuung einige Sekunden erfordert. Die Menge der salpetrigen Säure kann dann leicht kolorimetrisch durch Vergleichung mit der in Lösung bekannten Nitritgehaltes auftretenden ermittelt werden.

Neugebauer**) bemerkt zur *Härtebestimmung natürlicher Wässer mittels Seifenlösung,* dass das Clark'sche Verfahren hauptsächlich deshalb von der Gewichtsanalyse abweichende Zahlen giebt, weil äquivalente Calcium- und Magnesium-Salzlösungen zwar gleiche Mengen Seifenlösung beanspruchen, Mischungen beider jedoch nicht. N. schlägt nun vor, die Seifenlösung für eine Mischung von 8 Vol. zwölfgrädiger Gypslösung

---

*) Pharm. Journal and Transaction 1890, 1056, 234.
**) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890, 29, 399.

und 2 Vol. zwölfgrädiger Bittersalzlösung einzustellen, welche ungefähr das Verhältniss beider alkalischen Erden in natürlichen Wässern repräsentirt. Durch Verminderung des Volums der Seifenlösung und Uebertragung der Skala auf die Bürette, *Titanometer* genannt, ist die Methode noch handlicher gemacht. Die *Titanometerbürette* liefern Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.

Härterwerden erweichter Wasser von Ed. L. Neugebauer*). Neugebauer machte die Beobachtung, dass bei Wassererweichungseinrichtungen die Härte des in den Klärapparaten verweilenden erweichten Wassers allmälig zunimmt, wenn der Betrieb gelegentlich auf längere Zeit ausgesetzt wird, d. h. also wenn die erweichten Wasser längere Zeit mit dem Niederschlage in Berührung bleiben. Laboratoriumsversuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten, dass in einem Brunnenwasser, welches mit den erforderlichen Mengen Kalkwasser und Sodalösung ausgefällt war und nach einem Tage eine Härte von 2,5° hatte, im Laufe von 100 Tagen die Härte um 13° zugenommen hatte, und zwar, wie die Gewichtsanalyse zeigte, ganz vorwiegend auf Kosten der im Niederschlage befindlichen basisch kohlensauren Magnesia. Der Kalkgehalt hatte dagegen eine viel unbedeutendere Zunahme erfahren. Die Analyse ergab (Milligr. im Liter):

	CaO	MgO
des ursprünglichen Wassers	771	114
des erweichten Wassers nach 1 Tage . . .	8	11
„ „ „ „ 100 Tagen . . .	20	96.

Die Bestimmung der Kohlensäure bewies, dass die Magnesia als Bicarbonat in Lösung war. Weitere Versuche ergaben, dass frisch gefälltes Calciumcarbonat nur sehr allmälig Kohlensäure aus der Stubenluft aufnimmt, während frisch gefälltes Magnesiumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd dieselbe mit viel grösserer Begierde bindet.

Zur Bestimmung der Alkalien in Wassern von Fr. Muck**). Zur Bestimmung der Alkalien in Wassern für häusliche und gewerbliche Zwecke genügt meist eine indirecte Methode, welche darauf beruht, dass der Verdunstungsrückstand von einigen hundert Cubikcentimetern des betreffenden Wassers in Sulfate verwandelt wird. Vom Gewicht der Gesammtsulfate giebt man nun dasjenige der in einem anderen Theil des Untersuchungsobjektes bestimmten Gesammtmenge der vorhandenen Kieselsäure, des Calcium- und Magnesiumsulfates ab, und erhält so (bei Anwesenheit von nur geringen Mengen an Eisen und Thonerde) das Gewicht der vorhandenen Alkalien, gewogen als Sulfate. Bei Ueberführung des Verdunstungsrückstandes in Sulfate ist es jedoch schwierig, die Menge der zuzusetzenden Schwefelsäure richtig zu treffen. Nach dem Verfasser gelangt man sehr leicht zum

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 103.
**) d. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, 5, 628.

Ziel, indem man den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol — etwa drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf 1 cc — befeuchtet und abbrennt. Bei noch ungenügendem Säurezusatz erscheint die Salzmasse danach trocken, im anderen Falle hingegen feucht und es entwickeln sich alsdann vor völligem Abbrennen des Weingeistes Schwefelsäuredämpfe. So lange dies nicht der Fall ist, wiederholt man das eben beschriebene Verfahren mit dem schwefelsäurehaltigen Alkohol mit immer kleineren Mengen bis zum Eintritt der bezeichneten Erscheinung. Das baldige Eintreten derselben giebt sich jederzeit durch ein lebhaftes Schäumen (jedoch ohne Spritzen) kund, welches Verfasser auf eine nach Ueberführung des Rückstandes in Sulfate eintretende Aetherbildung zurückführt. Das schliessliche Glühen und Behandeln der Sulfate mit Ammoniumcarbonat geschieht in bekannter Weise.

M. Migula*) bemerkt, dass bei *Beurtheilung von Trinkwasser* die Artzahl der Bakterien wichtiger ist als die Kolonienzahl, daher muss die bakteriologische Wasseruntersuchung die Beziehungen zu erforschen streben, welche zwischen den einzelnen Arten der Bakterien und ihren Ansprüchen an den Nahrungsgehalt einerseits und der Beschaffenheit des Wassers in Hinsicht auf Temperatur und chemische Eigenschaften andererseits herrschen, es muss also eingehende systematische Kenntniss der Organismen und ihrer Biologie vorausgesetzt werden. Die Bakterien, welche auch in wirklich reinem Wasser vorkommen, beschränken sich auf sehr wenige Arten und wo mehr als 10 Arten in einem Cubikcentimeter angetroffen werden, kann man annehmen, dass das Wasser durch organische Stoffe verunreinigt ist. M. constatirt aus seinen Untersuchungen, dass von 400 untersuchten, sehr verschiedenartig situirten Brunnen nur verhältnismässig wenige den Anforderungen der Hygiene genügen würden, falls man die Keimzahl allein zu Grunde legt. In einigen Tabellen stellt M. die von ihm constatirte Verbreitung einiger Bakterienarten bei einem bestimmten Gehalt des Wassers an Keimen zusammen. Das Verhältniss zwischen Artzahl und Kolonienzahl ist ein sehr unbestimmtes.

C. Seydel**) berichtet betreffs der Gefahr bei *Bleirohrverwendung für Wasserleitungen,* dass die Bedingungen, unter denen sich Blei löst, in einzelnen Fällen noch keinesfalls genügend klar gelegt sind. Jedenfalls ist es geboten, bei plötzlichen Veränderungen des Wassers, namentlich in neuen Rohrleitungen, eine Prüfung des lange in den Bleiröhren stehenden Wassers vorzunehmen. Einen vollständigen brauchbaren Ersatz haben bis jetzt weder die innen verzinnten Bleiröhren, noch die besonders präparirten Eisenröhren, die das Wasser ebenfalls ungünstig beeinflussen, geben können.

*) Centralblatt f. Bakteriologie und Parisitenkunde 1890, 8, 353.

**) Vierteljahrschrift für gerichtl. Med. und öffentl. Sanit.-Wesen 1890, 53, 146.

K. W. Jurisch*). *Die Verunreinigung der Gewässer*, so betitelt sich eine Denkschrift, die im Auftrage der Flusscommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands verfasst ist.

H. Schreib**) berichtet über die Resultate der *Abwasserreinigung der Stärkefabrik Salzuflen.* Die Reinigung geschah zunächst mit Kalk und Wasserglas. Sodann wurde längere Zeit hindurch mit CaO und $FeSO_4$, CaO und Kieserit, CaO und schwefels. Thonerde und schliesslich mit Kalk allein gereinigt. Die Reinigung mit Kalk allein wirkt nach S. genau so gut wie mit Zusätzen. Der Kalk wirkt bei vielen Abwässern zugleich mechanisch und chemisch, indem er mit verschiedenen gelösten Stoffen unorganischer und organischer Natur unlösliche Verbindungen eingeht, wodurch dieselben niedergeschlagen werden, oder indem er andere Stoffe, z. B. Proteïne durch Abstumpfung der Säure, welche sie gelöst hält, ausfällt. Der durch diese chemische Einwirkung entstehende Niederschlag wirkt dann weiter mechanisch klärend. Enthält ein Abwasser wenig oder gar keine Stoffe, die mit Kalk einen genügenden Niederschlag bilden, so muss ein Zusatz geschehen, z. B. von schwefels. Thonerde etc. Die Wirkung dieser Salze ist dann nur eine mechanische. S. erläutert seine Reinigungsmethode ausführlich an der Abwasserreinigung in Salzuflen, mit besonderer Rücksicht auf organische Stoffe. Ausser Klärung wird auch Berieselung angewendet.

J. König***) bemerkt zur *Untersuchung der Abwässer*, dass in erster Linie die Entnahme einer guten Mittelprobe von Wichtigkeit ist, da die Abwässer von Minute zu Minute in ihrem Gehalt wechseln. Man giesst von Zeit zu Zeit Proben in ein grösseres Gefäss, mischt und entnimmt dem Inhalt die Probe zur Untersuchung. Soll mit der Untersuchung der Abwässer diejenige der nach irgend einem Verfahren gereinigten Abwässer verbunden werden, so muss darauf geachtet werden, dass das entnommene gereinigte Wasser dem zu reinigenden entspricht. Braucht das Wasser z. B. drei Stunden, um die Reinigungsanlage zu passiren, so darf man mit der Probeentnahme des gereinigten Wassers erst drei Stunden später beginnen, als mit der des ungereinigten Abwassers, und muss ebenso viel später damit authören. Bei richtiger Probeentnahme muss, wenn keine Chloride zur Reinigung verwandt werden, der Chlorgehalt bei den Wässern übereinstimmen, denn kein Reinigungsmittel absorbirt Chlor. Die Untersuchung muss so bald als möglich nach der Probeentnahme beginnen. Zur Bestimmung der organischen Substanz soll das Abwasser so verdünnt werden, dass es annähernd gleichviel Chamäleon verbraucht als das gereinigte Wasser.

F. Dickmann†) hat bei der *Untersuchung von Wässern*,

*) Gärtner's Verlagsbuchhandlung.
**) Zeitschr. f. angew. Chemie 90, 167—73.
***) Zeitschr. f. angew. Chemie 90, 85—89.
†) Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 398.

welche durch *Abflüsse von Gasfabriken* verunreinigt wurden, beobachtet, dass der Verdampfungsrückstand Diphenylamin enthielt, erkenntlich an der Blaufärbung bei Zusatz von Schwefelsäure zu dem Nitrate enthaltenden Rückstand. D. lässt die Frage offen, ob Diphenylamin ein regelmässiger Bestandtheil des Ammoniakwassers ist oder nicht.

A. Stift*) berichtet zur *Behandlung der Abwässerfrage*: Die Abwässer theilt S. ein in solche: 1) mit stickstoffhaltigen organischen Verbindungen; 2) mit in der Schwebe gehaltenen festen Körpern; 3) mit vorwiegend mineralischen Substanzen. Die so ziemlich vollkommenste Reinigung der stickstoffhaltigen organischen Schmutzwässer kann nach vielen Versuchen durch die Berieselung herbeigeführt werden, bei welcher als wesentlicher Faktor die Vegetation in Betracht kommt. Infolge dessen kann man diesem Verfahren den Einwand machen, dass es für die im Winter thätigen Industrien (Zuckerindustrie) nur beschränkte Verwendung finden kann. Nach Vivien ist die beste Cultur der Wiesenbau, denn nur auf diesem findet das Wasser eine gleichmässig vertheilte Vegetation; die Wiesen desinficiren nicht nur *besser*, sondern auch in derselben Zeit *grössere Mengen* von Abwässern, auch gestatten sie Ueberrieselung in allen Jahreszeiten. Der Berieselung am nächsten kommt die Filtration, bei der aber grössere Flächen als bei ersterer erforderlich sind. Da zudem auch die reinigende Wirkung der Pflanzenvegetation wegfällt, so ist diese Reinigung für die Abwässer landwirthschaftlicher Industrien ohne Bedeutung. Mit der Fällungsmethode hat man auch noch keine endgültig entscheidenden Resultate erzielt.

Eine generelle Behandlung der Abwässerfrage muss daher noch als eine Unmöglichkeit bezeichnet werden. Natur, Menge der Abwässer, Wassermenge des Flusses, Strömung, örtliche Lage der Fabrik, Bodenverhältnisse etc. etc. werden in einzelnen Fällen zu erwägen und für die Wahl eines geeigneten Verfahrens maassgebend sein. Die Beurtheilung bez. die Controlle darf nicht in den Händen einer einzelnen Person liegen, sondern es müsste die Entscheidung einer Commission anheimfallen, die dann nicht nur aus Vertretern der Chemie und Bakteriologie bestehen müsste. Durch eine solche gesetzliche Körperschaft wäre nicht nur eine gerechte Beurtheilung der Streitfragen, sondern überhaupt eine endgültige Lösung der Abwässerfrage zu erwarten.

Ohlmüller**) giebt sein *Gutachten* betreffend die *Wasserversorgung Magdeburgs* dahin ab, dass das Leitungswasser zwar nicht als gesundheitsschädlich, aber auch nicht als gutes Trinkwasser betrachtet werden kann wegen des grossen Salzgehaltes, welchen die Saale zuführt aus dem Gebiete der Kali- und Sodafabriken. O. empfiehlt daher für die Wasserentnahme für Magdeburg bereits oberhalb der Mündung der Saale eine Stelle zu wählen.

Versuche über die Leistungen der Sandfiltration von Carl

*) Internat. land- und forstwirthschaftl. Congress, Wien 1890.
**) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1890. 6, 319—34.

Fränkel und C. Piefke*). In den ersten Monaten des Jahres 1889 wurde Berlin durch eine Typhusepidemie von sehr erheblichem Umfange heimgesucht, so kamen im Januar 64, im Februar 271, im März 258 und im April 95 Fälle zur amtlichen polizeilichen Kenntniss. Ebenso merkwürdig wie die Vertheilung der Krankheitsfälle auf die einzelnen Monate ist auch ihr örtliches Auftreten, welches sich nur auf die östlichen, nordöstlichen und südöstlichen Bezirke erstreckte, während der ganze Westen und Norden vollständig von der Seuche verschont blieb. Neben diesen beiden Gruppen von Stadtbezirken liess sich noch eine dritte unterscheiden, in welcher der Typhus zwar eine gewisse Zunahme erfuhr, aber doch eine bemerkenswerthe Höhe nicht erreichte. Für dieses Uebergangsgebiet ist bezeichnend seine vorwiegend centrale Lage zwischen den beiden anderen. Sehr auffallend ist es, wie sich alle schwer vom Typhus betroffenen Bezirke um das Stralauer Wasserwerk wie um einen Mittelpunkt gruppiren und wie andererseits das Einströmen von Tegeler Wasser mässigend auf die Verbreitung der Krankheit eingewirkt hat. Der Typhus hat sich demnach auf das Versorgungsgebiet des Stralauer Wasserwerkes beschränkt und sich über dieses nach seiner ganzen Ausdehnung verbreitet, und da eine Mitwirkung des Grundwassers vollständig ausgeschlossen erscheint, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das städtische Leitungswasser an der Verbreitung der Epidemie betheiligt ist.

Auf Veranlassung von R. Koch haben die Verfasser es unternommen, zu prüfen, ob das von den Wasserwerken angewandte Verfahren der Reinigung des Wassers durch Sandfiltration genügende Sicherheit gegen eine Verschleppung etwaiger Ansteckungsstoffe aus dem verdächtigen Flusswasser in das filtrirte Leitungswasser biete, und wie die Sandfilter sich pathogenen Bakterien, namentlich den Typhusbacillen und den Cholerabakterien, gegenüber verhalten. Zu diesem Zwecke stellten die Verfasser zwei Versuchsfilter her, die in gleicher Weise eingerichtet waren und ebenso wirkten wie die grossen Sandfilter; in ihrem Aufbau und Betriebe unterschieden sie sich von den letzteren nur durch Vorkehrungen, welche eine grössere Sicherheit und Ruhe der Thätigkeit bezweckten. Das zu filtrirende Wasser wurde anfangs mit Bacil. violac., der in stark verdünnter Fleischbrühe gezüchtet war, versetzt; bei späteren Versuchen kamen Aufschwemmungen von Typhus- und Cholerabakterien zur Anwendung. Als Resultat aus den sehr sorgfältig angestellten Versuchen ergiebt sich folgendes:

Die Sandfilter sind keine keimdicht arbeitenden Apparate, weder die gewöhnlichen Wasserbakterien noch auch Typhus- und Cholerabacillen werden von denselben mit Sicherheit zurückgehalten. Die Menge der in das Filtrat übergehenden Mikroorganismen ist abhängig von der Anzahl der im unfiltrirten Wasser

*) Zeitschr. f. Hyg. 1890, 8, 1.

vorhandenen und von der Schnelligkeit der Filtration. Anfang und Ende einer jeden Periode sind besonders gefährliche Zeiten, weil im ersteren Falle die Filter noch nicht ihre volle Leistungsfähigkeit erlangt haben, im letzteren die Pressung der oberflächlichen Filterschichten, vielleicht auch das selbständige Durchwachsen der Bakterien durch diese ein Abwärtssteigen der Mikroorganismen begünstigen.

Zum Schluss gelangen die Verfasser zu der Ansicht, dass man sich, gegenüber den immerhin unzuverlässigen Erfolgen der Sandfiltration, in Zukunft wieder mehr dem reinen bakterienfreien unterirdischen Wasser, falls es in genügender Menge vorhanden ist, zuwenden werde.

Bei Untersuchung eines Karlsruher Wasserleitungsbrunnens, in dem eine Kindesleiche vorgefunden wurde, stellte sich heraus, dass das Wasser, direct nach der Entfernung der Leiche dem Brunnen entnommen, sowohl chemisch, als auch bacteriologisch geprüft, sich als vollständig frei von schädlichen Verunreinigungen erwies. Die Oxydirbarkeit des Wassers betrug 0,085, von Ammoniak und Salpetersäure war das Wasser vollkommen frei und war der Gehalt an Bakterien so gering, dass auf eine bakteriologische Untersuchung verzichtet werden konnte*).

Mineralwässer.

Ueber die Controlle der Mineralwasserfabrikation von P. Siedler**).

Ueber *Erzeugung der Kohlensäure in den Mineralwasserfabriken* berichtet P. Lohmann***) und hält nach Erwägung vieler Thatsachen die Anwendung von flüssiger Kohlensäure für die natürlichste.

Ueber kupferhaltiges Sodawasser von A. Goldammer†). Zur Prüfung der Verzinnung von Mineralwasserapparaten wendet man am besten kohlensaures destillirtes Wasser an, welches man 1 bis 3 Tage unter Druck in dem Apparate stehen lässt. Von grösseren Apparaten dampft man 3 bis 6 Liter (bei kupfernen Schankcylindern genügt die Hälfte) auf etwa 100 cc ein und versetzt nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure mit 20 cc starkem Schwefelwasserstoffwasser; eine gelbe oder hellbraune Färbung zeigt lediglich Zinn an, welches stets anwesend ist. Eine dunklere Färbung der Flüssigkeit (auch ohne Niederschlag) deutet auf Kupfer oder Blei. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, in Salpetersäure gelöst und ein Theil der Lösung mit Ammoniak auf Kupfer, ein anderer Theil mit Schwefelsäure und Spiritus auf Blei geprüft. In den meisten Fällen ist die Ursache des Kupfergehaltes eines Sodawassers das lange

*) Apoth.-Zeit. 1890, V, 645.
**) Apoth.-Zeit. 1890, 5, 360.
***) Pharm. Ztg. 1890, 35, 249.
†) Pharm. Centralh. 1889, 10, 727.

Lagern auf schlecht verzinnten Schankcylindern; Blei kann entweder durch Lötungen oder durch Verwendung von bleihaltigem Zinn zur Verzinnung in die Apparate gelangen.

Vitali*) giebt Beobachtungen an, die wichtig sind für die *Analyse der Schwefelwässer*. Bei der Prüfung auf Nitrite mittels Jodkalium-Stärkepapier muss man berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Thiosulfaten keine Blaufärbung, sondern Gelbfärbung eintritt. Will man dagegen mittels Natriumnitrits und einer Säure auf Jod prüfen bei Gegenwart von Thiosulfaten, so dampft man nach Zusatz von etwas Soda zur Trockne und trennt die Jodide durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, oder man kocht die Lösung und fügt bis zur völligen Oxydation Kaliumpermanganat tropfenweise hinzu, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt, giebt Stärkekleister hinzu und dampft aufs Neue zur Trockne ein. Der Rückstand giebt nach dem Erkalten bei Gegenwart von Jod mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure Blaufärbung. Bei der Analyse von gypsreichem Wasser wird vorgeschlagen, mit kohlensaurem Ammon zu fällen, bevor man Silicium bestimmt. Schwefelwässer werden trübe durch ausgeschiedenen Schwefel, diese Trübung tritt auch beim Eindampfen ein und ist hinderlich bei der Bestimmung des festen Rückstandes. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man durch das Wasser einen Strom von Wasserstoff leitet, der den Schwefelwasserstoff, allerdings auch die freie und halbgebundene Kohlensäure mit fortreisst. Durch Einleiten von Kohlensäure werden die gefällten Carbonate wieder gelöst. Die Methode, organische Substanzen im Wasser mittels Permanganat zu bestimmen, ist bei der Analyse von Schwefelwässern nur mit Vorsicht anzuwenden und die Menge der etwa vorhandenen Sulfite, Thiosulfate, Jodide etc. zu berücksichtigen. Alkalische Schwefelwässer können auch Arsen enthalten.

Stahlquelle auf Sylt. Eine auf Sylt neu erbohrte Quelle zeigt einen Eisengehalt, der bedeutend höher ist, als der der altberühmten Stahlquellen Pyrmont etc. Die Analyse des Wassers ergab nach Hübener**) für 1 L. folgende Zahlen: Kieselsäure 0,024000 g, zweifach kohlensaures Eisen 0,127103 g, zweifach kohlensaures Mangan 0,002060 g, zweifach kohlensaures Calcium 0,089164 g, Thonerde (mit Spuren von Phosphorsäure) 0,002500 g, Calciumsulfat 0,084660 g, Chlorcalcium 0,083113 g, Chlormagnesium 0,086082 g, Brommagnesium 0,000878 g, Jodmagnesium 0,000031 g, Chlornatrium 1,425266 g, Chlorkalium 0,284165 g, freie Kohlensäure 0,172397 g.

B. Walter***) unterzieht die *Quellsalze* von Homburg und Baden-Baden, die so vielfach von Aerzten empfohlen werden, einer chemischen Kritik und weist nach, dass deren Lösungen in

*) L'Orosi 13, 73.
**) Chem. Ztg. 1890, 14, 1410.
***) Apoth.-Zeitg. 1890, V, 790.

Wasser gar keine Aehnlichkeit mit dem ursprünglichen Mineralwasser mehr haben. So ist z. B. das Salz von Homburg ein wenig vom Natrium chloratum crudum verschiedenes Product, während die Analyse des an Ort und Stelle geschöpften Wassers eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt.

Marienborner Eisen-Schwefelquelle. O. Schweissinger*) hat die Quelle des Bades Marienborn untersucht, in 10000 Theilen Wasser sind enthalten:

Schwefelwasserstoff	0,0055
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,959
Zweifach kohlensaures Manganoxydul . .	Spuren
Zweifach kohlensaurer Kalk	0,284
Schwefelsaures Kalium	0,174
Schwefelsaures Natrium.	0,297
Schwefelsaure Magnesium	0,576
Schwefelsaurer Kalk	5,624
Chlornatrium	0,116
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk . . .	0,052
Kieselsäure	0,149
Thonerde	Spuren
Organisches	Spuren
Kohlensäure	1,062
	9,2985

Die alte Analysentabelle des Marienborner Wassers ergab im Ganzen 9,082 Theile an Mineralbestandtheilen, ein Gehalt, der von dem jetzigen Befunde nicht zu sehr abweicht. Die Berechnung der Analysenresultate fand nach dem Princip der Schwerlöslichkeit der Salze (Bunsen: Analyse der Aschen und Mineralwässer) statt.

*) Pharm. Centralh. 1890, XI, 157.

V. Toxikologie.

Chemischer Theil.

Die *Entwickelung der polizeilichen, gerichtlichen* und *Handels-Chemie* von C. Schaedler*).

Ueber Nachweis und quantitative Bestimmung organischer und anorganischer Gifte in Leichentheilen. Ein Beitrag zur gerichtlich-chemischen Analyse von Dr. Anton Seyda**). Unter dieser Ueberschrift hat Verfasser in einer Reihe von Artikeln seine diesbezüglichen Beobachtungen und Erfahrungen während seiner mehrjährigen Thätigkeit am chemischen Untersuchungsamte der Stadt Breslau niedergelegt.

Der erste Theil dieser Arbeit, auf welche hier nur kurz aufmerksam gemacht werden kann, beschäftigt sich mit der Vorprüfung bei Untersuchung von Blut, Harn und Mageninhalt; der dann folgende zweite Theil, die specielle Untersuchung, enthält, soweit er bis jetzt vorliegt, im Abschnitte A die Prüfung auf flüchtige Stoffe.

Nach P. Soltsien***) verhindert *Petroleum das Leuchten des Phosphors* bei der Destillation im Apparate von Mitscherlich.

E. Ludwig und J. Mauthner†) machen über das *Vorkommen von Arsen in Friedhoferden* Mittheilung. Schon mehrfach ist bekanntlich in der Erde von Begräbnissplätzen, denen Leichenreste zum Zwecke einer gerichtlich-chemischen Untersuchung entnommen wurden, Arsen gefunden worden. Dieser minimale Arsengehalt ist meist ein natürlicher, von arsenhaltigen Mineralien stammend, er kann aber auch (in der Nähe des Sarges) von arsenartigen Zierraten und Farben herrühren. Auf diese Weise können natürlich auch andere Metalle, wie Kupfer, Zinn, Zink in die Friedhoferde gelangen. Auch die Industrie kann dem Erdboden durch Flugstaub etc. Arsenverbindungen zuführen; so fand Sonnenschein in der Erde des Louisenstädtischen Friedhofes in Berlin Arsen nur an solchen Stellen, welche von den Gas-

*) Apoth.-Zeit. 1890, 5, 196.
**) Chem. Zeitg. 1890, 14, No. 3 ff.
***) Pharm. Zeitg. 1890, 35, 355.
†) Wien. klin. Wochenschr. 1890, Nr. 36; Chem. Zeitg. 1890, 14, 637.

emanationen der benachbarten Sodafabrik getroffen wurden. Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen ist das Arsen in der Friedhoferde in Verbindungsformen enthalten, welche in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich sind. Unter solchen Umständen ist auch nicht anzunehmen, dass einer beerdigten Leiche aus dem Boden Arsen durch Regenwasser u. dergl. zugeführt wird. Es ist aber zu berücksichtigen, dass in der Nähe grösserer Fäulnissprocesse das den Boden durchsickernde Wasser ammoniakalisch wird und dadurch eine grössere Lösungsfähigkeit für gewisse Arsenverbindungen erhalten kann. Aus diesen und anderen Gründen verdient der Arsengehalt der Friedhoferde besondere Beachtung, wenn in exhumirten Leichentheilen nur Spuren von Arsen constatirt sind. In einem solchen Falle genügt der Arsennachweis in der Friedhoferde an sich noch nicht, sondern es muss durch besondere Versuche festgestellt werden, ob die Erde das Arsen an Wasser und ammoniakalisches Wasser abgiebt oder nicht. Ludwig und Mauthner ergänzen nun die diesbezüglichen spärlichen Angaben durch einen Fall aus ihrer Praxis, bei welchem sich sowohl Leichenreste, welche nach $8^1/_2$ Jahren exhumirt worden waren, als auch Erdproben des betreffenden Friedhofes als arsenhaltig erwiesen. Da aber der Arsengehalt der Leichenreste — Knochen, Modermasse und Kopfhaare — ein beträchtlicher war, während die Erde nur Spuren von Arsen enthielt, welche zudem in Wasser und ammoniakalischem Wasser unlöslich waren, so unterlag es keinem Zweifel, dass im vorliegenden Falle das Arsen in den Leichenresten auf eine Vergiftung und nicht auf den Arsengehalt der Friedhofserde zurückzuführen sei. Bezüglich der allgemeinen Frage, ob Spuren von Arsen aus arsenhaltigem Erdreich in beerdigte Leichen gelangen können oder nicht — eine Frage, die auf der einen Seite bejaht, auf der anderen verneint wird — schliessen sich die genannten Autoren der Ansicht Dragendorff's an, welcher die Möglichkeit der Einführung von Arsen aus der Erde in begrabene Leichen nicht absolut ausschliesst.

Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren zum Nachweise von Arsen in Tapeten und Gespinsten empfohlenen Methoden hat N. Jorban *) angestellt. Einleitend erörtert Verfasser die Frage, inwieweit das Vorhandensein von Arsen in Tapeten und Gespinsten etc. zulässig ist, ohne dass aus der Verwendung derartiger Gebrauchsgegenstände Gefahren für die Gesundheit entstehen: eine Frage, die sich experimentell kaum sicher beantworten lassen wird, deren Regelung aber verschiedentlich durch Gesetze und örtliche Verordnungen angestrebt wird. In Schweden z. B. werden Gebrauchsgegenstände der erwähnten Art dem Gesetze vom 26. Januar 1883 zufolge vom Verkehr ausgeschlossen, wenn 200 qcm jener Stoffe, Tapeten u. dergl., in vorgeschriebener Weise untersucht, einen Arsenspiegel liefern, der einem solchen, aus 0,1 mg As_2O_3 hergestellten, gleichkommt oder diesen an

*) Dissertat. Dorpat 1890.

Stärke übertrifft. In ähnlicher Weise hat die englische National Health Society das zulässige Arsenmaximum in Tapeten auf 0,042 mg, der technische Verein in Riga dasselbe auf 0,05 mg pro 100 qcm normirt. In Deutschland dürfen bekanntlich nach dem Gesetze vom 5. Juli 1887 Gespinste, Gewebe, Tapeten etc. pro 100 qcm Fläche höchstens 2 mg Arsen überhaupt enthalten; in wasserlöslicher Verbindungsform aber gar keins. Im experimentellen Theile seiner Arbeit berichtet dann der Verfasser über seine vergleichenden Untersuchungen mit den Arsenprüfungsmethoden von Dragendorff, Thoms, Lyttkens, Schmelck, Flückiger, Reichardt, Fleck, sowie mit den in Schweden und in Deutschland amtlich eingeführten Untersuchungsverfahren für arsenhaltige Gebrauchsgegenstände. Dragendorff, welcher — beiläufig bemerkt — die Frage nach dem Arsengehalte von Tapeten etc., sowie das Untersuchungsverfahren auf dem Wege internationaler Abmachungen geregelt wissen möchte, hat seine Methode in seinem bekannten Werke genau beschrieben, so dass hier nur erwähnt zu werden braucht, dass er, je nach dem Ausfalle der Untersuchung, die betreffenden Objecte als a) stark arsenhaltig, oder b) arsenhaltig, oder c) hinsichtlich des Arsengehaltes als unschädlich bezeichnet. Eine Reihe von Versuchen, bei denen Verfasser 100 qcm Tapete und je 200 qcm Leinwand, Baumwoll- und Seidenstoff — sämmtlich weiss — mit bekannten Mengen As_2O_3 imprägnirte und dann nach Dragendorff untersuchte, ergab (gleichgültig, bei welcher Stoffart), dass obige Bezeichnungen für den Arsengehalt der Reihe nach einem solchen von: a) 0,70 bis 0,80 mg, b) 0,32 mg und c) 0,05 bis 0,06 mg As_2O_3 pro 100 qcm Tapete oder 200 qcm Gewebe entsprechen und dass in den Extractionsrückständen derselben keine nachweisbare Spur von Arsen zurückbleibt, auch wenn man arsenhaltige Objecte aus dem Handel nach obiger Methode prüft. Dieselbe liefert, immer genau nach Vorschrift ausgeführt, scharf abgegrenzte, concentrirte Arsenspiegel, die eine Schätzung des Arsengehaltes recht wohl gestatten, wenn man sie mit einer Scala von Arsenspiegeln, aus bekannten Arsenmengen hergestellt, auf einer weissen Unterlage vergleicht. Nach dieser Methode hat Verfasser eine Anzahl arsenhaltiger Stoffe aus dem Handel geprüft und dabei die in folgender Tabelle enthaltenen Arsenmengen gefunden:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Aus diesen Zahlen und unter Berücksichtigung anderer Verhältnisse (in Russland) glaubt Verfasser schliessen zu dürfen, dass Arsen um so häufiger in Stoffen gefunden wird, je billiger diese sind; dass es sich besonders häufig in bedruckten Zeugen verschiedenster Farben findet, und dass nicht die gefürchteten grünen Zeuge, sondern rothe und rothbraune vorwiegend arsenhaltig sind. Letzterer Schluss stimmt mit den von Lyttkens *) an norwegischen

*) Landwirthschaftl. Versuchsst. 26, 305.

Bezeichnung der Stoffe	Anzahl der Proben: untersuchten	Anzahl der Proben: As-haltig befundenen	As-Gehalt in 200 qcm Gewebe oder in 100 qcm Tapete oder in einer Gewichtsmenge Garn, welche 200 qcm eines Gewebes von gleicher Fadenstärke entspricht. Milligramm As_2O_3
Möbelkattune	7	4	0,01, 0,02, 0,08, 0,25
Kleiderkattune (bedruckt) .	14	9	0,01, 0,04, 0,08, 0,10, 0,11, 0,12, 0,15, 0,18
Baumwollstoff (hellbraun) . .	1	1	so arsenreich, dass eine Schätzung nicht möglich
Baumwollgarne (verschiedenfarb.)	6	3	0,01, 0,02, 0,06
Wollenstoffe (verschiedenfarbig)	35	12	0.01, 0,02 (3), 0,03, 0,04 (2), 0,05 (2), 0,10, 0.13. — Ein rothbrauner Stoff so arsenreich, dass eine Schätzung nicht möglich
Halbseidenzeug (Atlas) . . .	2	—	arsenreich
Seidenzeuge (verschiedenartig)	8	6	0,01 (2). 0,02 (4)
Tapeten	24	16	0,01, 0,02 (3), 0,03 (2), 0,04 (3), 0,07 (6), 0,16

und schwedischen Erzeugnissen gemachten Erfahrungen überein, denen zufolge übrigens auch bei Tapeten nicht die grünen, sondern gelbbraune und graue Muster am häufigsten arsenhaltig sind. Aus obigen Stoffen wählte Verfasser 10 mit verschiedenem Arsengehalte aus, controllirte letzteren nochmals nach dem Dragendorff'schen Verfahren, um sie dann vergleichsweise nach den schon oben erwähnten Methoden von Thoms*), Lyttkens**), Schmelck***), Flückiger†), Reichardt††) und Fleck†††), sowie nach dem amtlichen schwedischen§) und dem amtlichen deutschen§§) Verfahren zu prüfen. Da es nicht möglich ist, kurz referirend auf alle diese Methoden hier näher einzugehen, so muss bezüglich derselben auf das Original, bezw. auf die unten citirte Litteratur verwiesen werden. Erwähnt sei nur, dass die Methoden von Thoms, Lyttkens, Schmelck und Fleck auf die Anwendung des Marsh'schen Apparates hinauslaufen, ohne vor der auf dem gleichen Principe beruhenden Dragendorff'schen Methode Vorzüge zu be-

*) Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Samencontrollst. zu Riga IV, 155 (1882).
**) Landwirth. Versuchsstat. 26, 305.
***) Repert. d. anal. Chemie 3, 321 (1883).
†) Arch. d. Pharm. 227, 1. Heft.
††) Ebenda 217, 1 und 221, 271.
†††) Repert. d. analyt. Chemie 3, 17 (1883).
§) Pharm. Centralh. 1886, 8.
§§) Ebenda 1888, 213. Ueber die vorstehenden Methoden s. auch Dragendorff, Ermittelung der Gifte und Baumert, Gerichtliche Chemie.

sitzen. Das Verfahren von Flückiger benutzt, ebenso wie dasjenige von Reichardt, aber in anderer Art, die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat zum Nachweise des Arsens; beide sind sehr empfindlich, haben aber gegenüber der Marsh'schen Reaction den Uebelstand, dass sie keine vergleichsweise Schätzung des Arsengehaltes der Untersuchungsobjecte gestatten. Nach dem in Schweden eingeführten Verfahren wird das Object, z. B. 100 qcm Tapete oder 3 g bei 100 ° C. getrocknete Tapetenfarbe in bestimmt vorgeschriebener Weise mit Salzsäure und Eisenvitriol destillirt, im Destillate das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und schliesslich nach Fresenius-Babo — Reduction durch Soda und Cyankalium — nachgewiesen. Dieses Verfahren lieferte befriedigende Resultate, erfordert aber viel Zeit und Mühe, was in noch höherem Maasse bei der amtlichen deutschen Untersuchungsmethode der Fall ist. Dieselbe lieferte dem Verfasser ziemlich gut übereinstimmende Resultate mit dem Fleck'schen Verfahren, erforderte aber nahezu die dreifache Zeit wie dieses. — Zum Schlusse sagt Verfasser: es wäre die Frage nach der geeignetsten Arsenprüfungsmethode leicht zu beantworten, wenn ein Gesetz existirte, welches die in einer bestimmten Flächeneinheit Tapete, Zeug etc. erlaubte Maximalmenge von Arsen strikte festsetzte, was am besten nach Dragendorff's Vorschlage auf internationalem Wege geschehen würde. Betrüge z. B. das gesetzlich normirte Arsenmaximum 0,05 mg As_2O_3, so kämen als Untersuchungsmethoden die mit dem Marsh'schen Apparate arbeitenden, sowie das amtliche schwedische Verfahren in Betracht, und zwar in erster Linie die Methoden von Dragendorff und Schmelck, weil die dabei in Anwendung kommende Extraction der Stoffe eine vollkommene ist und weil sie 4 bis 5 mal weniger Zeit zur Ausführung erfordern als das schwedische Verfahren und mindestens gleich gute Resultate geben. Eine Entscheidung zwischen der Dragendorff'schen und Schmelck'schen Methode würde zu Gunsten der ersteren ausfallen. Das in Deutschland festgesetzte Arsenmaximum von 2 mg pro 100 qcm Fläche Tapete und Zeug hält Verfasser für zu hoch und das amtlich eingeführte Untersuchungsverfahren, welches eine viermalige Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür (nach Beckurts), sowie eine zweimalige Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff verlangt, für viel zu umständlich, um einer ausgedehnten practischen Anwendung im sanitätspolizeilichen Interesse fähig zu sein. Einfach und bequem sind auch die Methoden von Reichardt und Fleck und geben auch wohl kaum schlechtere Resultate als das amtliche deutsche Untersuchungsverfahren.

Beiträge zur Kenntniss des Arsen- und Antimonwasserstoffes von Otto Brunn*). Von toxikologischem Interesse ist aus dieser Arbeit, welche Versuche über die Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Be-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 3202.

dingungen enthält, eine Methode zur „Erkennung von Spuren Antimonwasserstoffs neben Arsenwasserstoff". Dieselbe gründet sich auf die verschiedene Dissociationstemperatur beider Gase, welche für den Arsenwasserstoff 230° C., für den Antimonwasserstoff aber nur 150° beträgt. Um in Gemengen von Wasserstoff und Arsenwasserstoff neben letzterem auch Spuren von Antimonwasserstoff nachzuweisen, leitet man das zu prüfende Gas durch ein gläsernes Schlangenrohr, welches in einer Kochflasche von den Dämpfen siedenden (208° bis 210°) Petroleums umspült wird. Bei Anwesenheit von Antimonwasserstoff schlägt sich metallisches Antimon — Antimonspiegel — im Schlangenrohre nieder. Der angedeutete Apparat ist im Original abgebildet.

Analytische Beiträge zur Kenntniss von Antimon und Arsen von Joh. Thiele*). Diese auf sehr sorgfältigen analytischen Grundlagen ruhende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Punkten:

a) Trennung und Bestimmung des Antimons als Metall. Die hierauf bezüglichen Versuche zeigen, dass diese einfache und anscheinend zuverlässige Methode aus zwei Gründen ungenaue Resultate giebt: einmal nämlich gehen beim Auswaschen des metallischen Antimons unter den gewöhnlich innegehaltenen Bedingungen stets mehr oder weniger bedeutende Mengen von Antimon in Lösung, dann aber erleidet auch das zur Wägung gelangende Metallpulver immer eine theilweise Oxydation. Beide Fehler gleichen sich mitunter gegenseitig so weit aus, dass scheinbar stimmende Resultate erhalten werden. Bei Trennung von Antimon und Zinn nach diesem Verfahren bleiben die erwähnten Fehlerquellen dieselben, es kommt aber noch dazu, dass das gefällte Antimon in diesem Falle stets zinnhaltig ist. Verfasser fand nur einen Weg, um die Auflösung von Antimon beim Auswaschen zu verhindern, nämlich durch Waschen des Niederschlages in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von elektrolytischem Eisen. Hiermit aber verliert die in Rede stehende Methode ihren Hauptvorzug, das Antimon in eine direct wägbare Form zu bringen, und macht eine Trennung von Antimon und Eisen erforderlich, die allerdings dadurch geschehen kann, dass man das Gemisch von Antimon und Eisen mit einer Lösung von Schwefel in Kalilauge digerirt und die Antimonlösung von dem rückständigen Eisen durch ein Asbestfilter trennt. Als aber Verfasser nun versuchte, das Antimon im Filtrate nach Oxydation mittels Chlor oder Brom als Pentasulfid nach Bunsen zu bestimmen, machte er Beobachtungen, die ihn zu Versuchen:

b) Ueber die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid veranlassten. Hierbei ergab sich in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von Mitscherlich, dass es nicht möglich ist, aus Antimonsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff reines Pentasulfid zu ge-

*) Dissertation Halle a/d. S. 1890.

winnen. Demselben sind stets grössere Mengen von Antimontrisulfid beigemengt, weshalb die Bunsen'sche Methode zu niedrige Resultate liefert.

Im folgenden Abschnitte behandelt Verfasser

c) Unterphosphorige Säure als Reagens auf Arsen. Er findet, dass die schon früher bekannte Reduction von arseniger Säure oder Arsensäure unter Abscheidung von metallischem Arsen sich besonders leicht in stark salzsaurer Lösung vollzieht und ein bequemes Mittel bietet, um Arsen auch in Gegenwart von Antimon und Zinn rasch nachzuweisen.

Zur Ausführung der Reaction wird die auf Arsen zu prüfende Lösung mit Salzsäure stark sauer gemacht und auf je 10 cc mit mindestens 1 g käuflichem unterphosphorigsauren Natrium versetzt. Beim Erhitzen im kochenden Wasserbade fällt dann das etwa vorhandene Arsen nach einiger Zeit als schwarzbraunes Pulver aus, oder es tritt wenigstens eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit auf, die besonders gut sichtbar wird, wenn man schief von oben auf die Flüssigkeit sieht.

In schwefelsauren Lösungen gelingt die Reaction nicht oder doch nicht vollständig, wenn keine Salzsäure zugegen ist, woraus zu schliessen ist, dass es wahrscheinlich das Arsenchlorür ist, welches von der unterphosphorigen Säure angegriffen wird. Während auf diese Weise noch 0,05 mg As_2O_3 in 5 bis 10 cc Flüssigkeit nachweisbar sind, lässt sich, wegen der geringeren Affinität des Jods zum Arsen, die Empfindlichkeit obiger Reaction durch Zusatz eines Kryställchens KJ bis auf 0,025 mg As_2O_3 steigern.

Ausser den Edelmetallen werden nur Kupfer, Antimon und Wismuth — letztere beiden aber nur aus concentrirten Lösungen theilweise — durch unterphosphorige Säure reducirt; absolut störend wirkt nur Kupfer. Deutet die schwarze Farbe des Niederschlages auf die Anwesenheit von Antimon oder Wismuth hin, so bringt man denselben auf ein kleines Filter, nimmt ihn sofort — ohne Auswaschen — in einigen Tropfen Bromsalzsäure auf und führt mit dem Filtrate die Prüfung auf Arsen in der oben angedeuteten Weise aus, nur thut man in diesem Falle gut, den Zusatz von KJ zu unterlassen, um täuschende Färbungen auszuschliessen. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen die zu prüfende Flüssigkeit durch Bedecken vor Luftzutritt zu schützen.

Da das durch unterphosphorige Säure reducirte Arsen ausserordentlich oxydirbar ist und sich deshalb nicht auswaschen lässt, so eignet sich die in Rede stehende Arsenreaction zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn nicht; auch zur Desarsenirung von Salzsäure ist sie nicht brauchbar befunden worden.

d) Ueber die Benutzung des Marsh'schen Apparates zum Nachweise von Arsen neben Antimon. Entwickelt man im Marsh-schen Apparate Wasserstoff derart, dass man verdünnte reine Salzsäure zu möglichst schwefelfreiem, nur auf elektrolytischem

Wege darstellbarem Eisen tropfen lässt, so entsteht auf Zusatz von Antimonchlorür kein Antimonspiegel, weil unter diesen Verhältnissen kein Antimonwasserstoff gebildet wird.

Arbeitet man unter denselben Bedingungen mit Arsen (in Form von arseniger Säure oder Arsensäure) allein, so entwickelt sich anfangs Arsenwasserstoff, die Hauptmenge des angewandten Arsens aber wird dem Nachweise entzogen, weil es, einmal ausgefällt, sehr schwierig in AsH_3 überführt wird. Der hierbei constatirte Verlust von ca. 90 % As wurde auf ca. 6 % vermindert, als das Eisen im Marsh'schen Apparate durch nicht platinirtes Zink ersetzt wurde. Hiernach ist die Empfindlichkeit des Arsennachweises mittels Zink demjenigen mittels Eisens ganz erheblich überlegen.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon in dem mit Eisen und Salzsäure beschickten Marsh'schen Apparate; in diesem Falle nämlich wird die Empfindlichkeit des Arsennachweises durch die Gegenwart von Antimonchlorür sehr verschärft (von 0,1 mg bei Arsen allein auf 0,015 mg As), ohne dass dabei eine Entwickelung von Antimonwasserstoff stattfindet.

Hiernach bietet die Anwendung elektrolytisch dargestellten Eisens ein Mittel, um im Marsh'schen Apparate Arsen neben Antimon nachzuweisen, was bei Benützung von Zink, selbst bei Gegenwart von Eisenchlorid, nicht der Fall ist. In der Mitte zwischen Eisen und Zink steht in dieser Beziehung das Zinn, welches bei analoger Anwendung im Marsh'schen Apparate zwar nur Spuren, aber doch merkliche Mengen von Antimonwasserstoff entwickelt.

e) Ueber die Anwendung platinirten Zinks im Marsh'schen Apparate. Der bereits bekannten und in der vorliegenden Arbeit nochmals bestätigten Thatsache, dass Zusatz von Platinchlorid zwecks Förderung der Wasserstoffentwickelung die Schärfe des Arsennachweises herabsetzt, fügt hier der Verfasser die neue Beobachtung hinzu, dass auch das vorher platinirte oder versilberte Zink die Marsh'sche Reaction beeinträchtigt. Deshalb wird man da, wo es sich um Nachweis von Arsenspuren (0,05 bis 0,02 mg) handelt, nur nichtplatinirtes Zink und wegen der leichteren Wasserstoffentwickelung in diesem Falle Salzsäure benutzen, über deren Verwendbarkeit bei der Marsh'schen Reaction jetzt wohl kein Zweifel mehr besteht.

Der Schluss der vorliegenden Arbeit gehört zur Frage:

f) Ueber die Fällung der Arsensäure mit Schwefelwasserstoff und bestätigt im Wesentlichen die Angaben von Brauner und Thomiczek (Wiener Monatsh. 1887, 607) und von Carey Lea und Mc. le Roy (Zeitschr. f. analyt. Chemie 27, 632). Verfasser weist insbesondere noch zahlenmässig nach, dass Schwefelwasserstoff in raschem Strome und in der Kälte aus salzsauren Auflösungen von reiner Arsensäure ein Gemenge von wenig Arsenpenta- und viel Arsentrisulfid abscheidet. Dasselbe geschieht, wenn auch nicht

in solchem Maasse, bei Einwirkung eines raschen, aber (durch Wasserdampf) verdünnten Schwefelwasserstoffstromes auf heisse Arsensäurelösungen. Will man also reines Arsenpentasulfid abscheiden, so muss man einen raschen Schwefelwasserstoffstrom durch heisse Arsensäurelösungen hindurchtreiben und darf, bei gleichzeitiger Vornahme mehrerer Fällungen, nicht denselben Gasstrom aus einem Gefässe in ein oder mehrere, mit diesem verbundene Fällungsgefässe überleiten.

Ueber die Localisation des Quecksilbers im thierischen Organismus nach Vergiftungen mit Aetzsublimat von E. Ludwig*). Nachdem Verfasser ein zuverlässiges Verfahren, um kleine Quecksilbermengen aus den einzelnen Organen des thierischen und menschlichen Körpers genau abzuscheiden und in geeigneter Form der quantitativen Bestimmung zugänglich zu machen, durch eine Reihe von Versuchen an mit genau gewogenen Mengen von Quecksilberchlorid versetzten: Leber, Niere, Herz, Muskeln von den Extremitäten, Gehirn, Knochen etc. erprobt hatte, und welches darin bestand, dass aus der Flüssigkeit, welche die Quecksilberverbindung enthielt (also z. B. Harn oder die in entsprechender Weise bereitete Lösung eines Organes), das Quecksilber durch ein sehr fein vertheiltes Metall, am besten Zinkstaub, abgeschieden und nach dem Abfiltriren gut gewaschen und getrocknet worden war, durch Destillation aus dem Zinkstaub gewonnen wurde, und nachdem er die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass diese Methode es ermöglicht, auch Spuren von Quecksilber in einem grossen Volumen von Flüssigkeit in befriedigender Weise quantitativ bestimmen zu können (wenn man dabei in der bei gerichtlichen Untersuchungen allgemein üblichen Weise durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali die thierische Gewebesubstanz zerstört, wobei durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Chloralkalien die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids wesentlich herabgesetzt und durch Erhitzen unter Anwendung eines Rückflusskühlers alle Vorsichtsmaassregeln erfüllt werden) — konnte derselbe nach einer grösseren Reihe von Versuchen mit vergifteten Thieren, sowie an einer Anzahl durch Selbstvergiftungen mit Quecksilberverbindungen zu Grunde gegangenen Menschen, folgende interessante Aufschlüsse über die Localisation des Quecksilbers im Organismus in solchen Fällen geben: Zunächst verhält sich in Bezug auf die Vertheilung des Quecksilbers nach acuter Vergiftung mit Aetzsublimat (ob das Gift per os oder per subcutane Application eingeführt wurde, ist gleichgültig) der Organismus des Menschen und Hundes sehr ähnlich. Der Quecksilbergehalt des Dickdarmes ist grösser als der des Dünndarmes, mit Ausnahme der Fälle, in denen der Tod sehr bald nach der Einverleibung des Giftes erfolgt und dann im Magen und Dünndarm viel, im Dickdarm dagegen wenig Quecksilber gefunden wird. Der Quecksilbergehalt der Leber ist in jedem Falle gross,

*) Wien Klin. Wochenschr. 1890, No. 28—32.

der der Niere und Muskel bedeutender, geringer der der Milz, die Galle enthält wenig und nicht in jedem Falle Quecksilber, dagegen ist es in der Schilddrüse, Lunge und, wenn auch nur in Spuren, im Gehirn enthalten. Die Knochen enthalten nur Spuren, zuweilen war nichts in ihnen nachzuweisen.

Zur Auffindung von Quecksilbercyanid bemerkt P. C. Plugge*), dass er schon früher darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Anwesenheit von Kochsalz die Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Säuren ganz wesentlich befördert. Durch Destillation mit sehr verdünnter Salzsäure konnte er nach Zusatz einer kleinen Menge von Kochsalz leicht 80 % des Cyans in Form von Blausäure abdestilliren. Die durchaus nicht einfache Modification von Vitali ist also ganz unnöthig, man braucht keine andere Modification anzubringen als das Hinzufügen von etwas Chlornatrium, wenn die Objecte dieses Salz noch nicht enthalten. Verfasser hält es nicht für überflüssig, hierauf nochmals die Aufmerksamkeit zu richten, da die meisten Autoren diesen einfachen Nachweis nicht anführen, und sehr complicirte Modificationen, wie z. B. die von Vitali, noch immer ohne Kritik als erwünschte Auskünfte begrüsst werden.

Bleivergiftung durch kohlensaure Getränke von Durand Woodman**). Die im Sommer 1888 in den Spitälern zu Newark (N.-J.) besonders zahlreich beobachteten Bleivergiftungen gaben Veranlassung, festzustellen, ob dieselben, wie angenommen wurde, thatsächlich mangelhaften Verschlüssen von Bier-, Sodawasserflaschen, sowie den Patentverschlüssen von Flaschen anderer kohlensaurer Wasser zuzuschreiben waren. Eine qualitative Prüfung der Metallscheibe eines Patentverschlusses ergab, dass dieselbe aus einer Legirung von Blei und Zinn bestand; ferner wurde eine deutliche Corrosion der Metalltheile, sowie je nach der Länge des Gebrauches eine stärkere oder schwächere graue Kruste — durch den Einfluss der kohlensauren Wässer entstanden — beobachtet. Die Analyse der Legirung ergab, dass dieselbe aus 46 % Blei und 53,2 % Zinn bestand. Dr. Herold in Newark theilte in einem Berichte an die Gesundheitscommission mit, dass er Flaschenverschlüsse mit 42,4 % und 83,6 % Blei untersuchte; ferner gaben nicht concentrirtes Sarsaparilla-Bier, Ingwer-Ale sowie Sodawasser mit Schwefelwasserstoff eine mehr oder minder intensive Dunkelfärbung, ja bei einigen Getränksorten sogar einen deutlichen Niederschlag. Die Menge des Bleis und in einigen Fällen auch die des Zinns wurde bestimmt durch Eindampfen der Flüssigkeit, Einäschern des Extractes, Behandlung der Asche mit Salpetersäure, Eindampfen, dann Aufnahme des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und endlich Fällung durch Schwefelwasserstoff. Es wurden hierbei folgende Metallmengen in verschiedenen Getränken gefunden:

*) Nederl. Tydschr. v. Pharm. Chem. en Toxik. 1890, 2, 88.
**) Journ. of the Amer. chem. Society 1889, Vol. XI. No. 6.

Art des Getränkes	Angewandte Quantität cc	Gefunden Blei in Milligrammen	Grains in der Gallone:	
			Blei	Zinn
1. Sodawasser	250	3,0	0,63	—
2. Sodawasser	250	2,0	0,46	1,4
3. Ingwer-Ale	—	—	—	—
4. Sodawasser	675	8,7	0,33	—
5. Sodawasser	1800	47,0	1,52	1,63

No. 5 enthielt auch Spuren von Kupfer. Wie aus No. 2 und 5 zu ersehen, wurde mehr Zinn als Blei gelöst, und es mag erwähnt sein, dass Proust angiebt, von einer Legirung, bestehend aus 75 % Blei und 25 % Zinn, gehe nur Zinn in Lösung. Reines kohlensaures Wasser, welches nur 2 Tage mit den Metallverschlüssen in Berührung war, enthielt in der Gallone 0,52 grain Blei.

R. Kayser*) theilt einen beachtenswerthen Fall einer *Zinntoxikation* mit. Mit Essig, Kochsalz und Gewürzen eingemachter Aal war in einem vorher mit Schachtelhalm gereinigten Zinngefäss aufbewahrt. Bei mehreren Erwachsenen, welche von den Aalen genossen hatten, zeigten sich nach 5—6 Stunden Vergiftungssymptome. Die Analyse der die Aale umgebenden Flüssigkeit ergab die Gegenwart von 0,19 % Zinn und die Abwesenheit von Blei, Kupfer und Arsen.

H. van Roos bemerkt hierzu, dass die Fälle von Vergiftungen durch Conserven in Zinn sich in beunruhigender Weise vermehren. R. führt einen Fall von Massenvergiftung an, wo 270 Soldaten erkrankten durch den Genuss von Gemüse und Fleisch, welches in verzinnten Eisenblech-Gefässen aufbewahrt war.

Ueber den Tod durch Chloroform und Chloral vom gerichtsärztlichen Standpunkte von J. Bornträger**). Die umfangreiche Arbeit bietet naturgemäss nur wenig für den gerichtlichen Chemiker, so dass es genügt, einige Punkte hervorzuheben. Wie nach allen schnellen Todesarten, so ist auch nach dem Tode durch Chloroform das Blut flüssig, verhält sich aber im Spektroskop normal. Gehirn und Lungen besitzen gelegentlich Chloroformgeruch. Ausser diesen Organen eignen sich für den chemischen Nachweis besonders nervöse Massen, Blut, Leber und Muskeln, wobei zu berücksichtigen, dass das Chloroform ausserordentlich fest an den Geweben haftet. Hierin liegt auch der Grund, weshalb das Chloroform noch mehrere Tage nach dem Tode nachweisbar ist. Im Urin befindet sich nach den Beobachtungen von Kast (Berlin, klinisch. Wochenschr. 1888, 377) nach jeder länger dauernden Chloroformnarkose eine reducirend wirkende chlor-

*) Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 1890, 4, 29.
**) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1890, 13, 19.

haltige, nicht flüchtige organische Substanz. Für die chemische Untersuchung auf Chloralhydrat kommen in erster Linie der Magen und Dünndarm nebst Inhalt, speciell der Zwölffingerdarm, in Frage.

Einen Beitrag zur Toxikologie der Pikrinsäure hat Adam Rymsza*) geliefert. Nach einer kurzen historischen Einleitung über Vergiftungen mit Pikrinsäure und deren Alkalisalzen behandelt Verfasser in einem besonderen Abschnitte die „Isolirung und Erkennung" der Pikrinsäure.

Was zunächst die Empfindlichkeit der Reaktionen auf Pikrinsäure anbetrifft, so ergab sich Folgendes:

1. Eine wässerige Lösung der Pikrinsäure mit 2 Tropfen Cyankaliumlösung und 2 Tropfen Natronlauge schwach erwärmt, färbt sich durch Bildung von Kaliumisopurpurat blutroth.

   Auf diese Weise kann man noch 1 mg Pikrinsäure in 5 cc Wasser, also in einer Verdünnung von $^1/_{5000}$, erkennen.

   Verdunstet man einige Tropfen sehr verdünnter wässeriger Pikrinsäurelösungen auf Uhrschälchen im Wasserbade zur Trockne und setzt zu dem Rückstande 3 Tropfen Ammoniak und 1 Tropfen Cyankaliumlösung, so erhält man beim Wiedereindampfen einen dunkelrothen, in Wasser mit blutrother Farbe löslichen Rückstand, wenn noch wenigstens $^1/_{20}$ mg Pikrinsäure vorhanden ist.

2. Erhitzt man wässerige Pikrinsäurelösung mit je 3 Tropfen Natronlauge und Traubenzuckerlösung, so tritt in Folge der Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure eine intensiv blutrothe Färbung ein, die man noch erkennt, wenn $^1/_{10}$ mg Pikrinsäure in 7 cc Wasser gelöst ist, was einer Verdünnung von $^1/_{70000}$ entspricht.

   Verdunstet man kleine Mengen der auf Pikrinsäure zu prüfenden Flüssigkeit in Uhrschälchen auf dem Wasserbade, so färben sich bei Gegenwart von mindestens $^1/_{17}$ mg Pikrinsäure die Verdunstungsrückstände beim Erwärmen auf Zusatz je eines Tropfens Natronlauge und Traubenzuckerlösung dunkelroth.

3. Verwendet man als Reductionsmittel Schwefelammonium derart, dass man die zu prüfende wässerige Lösung mit je 3 Tropfen Schwefelammonium und Natronlauge erhitzt, so erhält man die Rothfärbung der Pikraminsäure noch bei einer Verdünnung von $^1/_{80000}$. Durch die am Schlusse der Reaction 2 angedeutete Modifikation des Verfahrens — Verdunsten der Flüssigkeit und Prüfen der Rückstände — ist noch $^1/_{25}$ mg Pikrinsäure nachweisbar.

---

*) Inaugural-Dissert. Dorpat 1890.

4. Wird eine wässerige Pikrinsäurelösung mit 2 Tropfen ammonikalischer Kupfersulfatlösung (gleiche Volumen Ammoniak und Kupfervitriollösung 1 : 10) versetzt, so entsteht ein gelbgrüner, aus nadelförmigen, hexagonalen oder sargdeckelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag, welche das Licht polarisiren. Empfindlichkeit $^{1}/_{80\,000}$ ($^{1}/_{10}$ mg in 8 cc Wasser).
5. Lässt man in der zu prüfenden Flüssigkeit einige Stückchen weisser Wolle einige Tage lang liegen und spült dann die Wolle sorgfältig mit Wasser ab, so zeigt sich letztere bei Anwesenheit von Pikrinsäure gelb gefärbt. Bei einer Verdünnung von $^{1}/_{110\,000}$ ($^{1}/_{10}$ mg in 11 cc Wasser) ist noch ein deutlich erkennbarer gelbgrüner Anflug vorhanden.

Digerirt man die gelb oder gelbgrün gefärbte Wolle in Schälchen auf dem Wasserbade mit Ammoniak so lange, bis sie farblos geworden, und dampft dann die Auszüge nach Entfernung der Wolle mit einigen Tropfen Cyankaliumlösung ein, so entsteht die charakteristische Rothfärbung (vergl. Reaction 1) nur dann, wenn die Flüssigkeit ursprünglich eine Verdünnung von $^{1}/_{11\,000}$ hatte, d. h. 1 mg Pikrinsäure in 11 cc Wasser gelöst enthielt.

Während die oben beschriebenen Reactionen bei Anwendung reiner Pikrinsäurelösungen alle sehr empfindlich sind, werden die Schwefelammonium- und Traubenzucker-Reaction durch kleine Beimengungen von Fett u. dergl. gestört und stehen in diesem Falle der Cyankaliumreaction an Empfindlichkeit weit nach.

Um die Pikrinsäure aus Fleisch und dergl. zu isoliren, macerirt man das zerkleinerte Object zunächst bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fügt dann das dreifache Volumen 95 %igen Weingeist hinzu und digerirt 24 Stunden lang bei 50 bis 60° C. Alsdann werden die Massen kolirt, filtrirt und die vom Alkohol befreiten wässerigen sauren Auszüge, welche rothbraun, röthlich-gelb oder grünlich gefärbt erscheinen, mit Petroleumäther geschüttelt. Die auf diese Weise entfetteten Flüssigkeiten macht man stark ammoniakalisch, nach einigen Stunden mit Salzsäure sauer, wobei die durch das Ammoniak gebildeten Niederschläge sich wieder lösen, schüttelt wiederholt mit Aether aus und prüft die wässerige Lösung der Verdunstungsrückstände mittels der obigen Reactionen, unter denen man die Cyankalium- und die Kupfersulfatreaction bevorzugt.

Bei Untersuchung von Blut und Milz wird das vorstehend angedeutete Verfahren zweckmässig dahin abgeändert, dass man den wässerigen Auszug vor dem Zusatze von Ammoniak mit Aether ausschüttelt, letzteren verdunsten lässt, den Rückstand ammoniakalisch, dann sauer macht und endlich nochmals mit Aether auszieht, der dann einen reinen grüngelben Rückstand hinterlässt.

Soll auf pikrinsaures Kalium geprüft werden, so extrahirt man die Organe besser mit reinem, statt mit schwefelsaurem

Wasser und lässt auf die Ausschüttelung mit Petroleumäther sogleich, d. h. ohne Zusatz von Ammoniak, diejenige mit Aether folgen. Die Aetherauszüge aus den Leberextracten hinterlassen neben gelbgrünen auch reichliche Mengen braunrother Substanzen.

Bei der Prüfung des Harns, der nach Pikrinsäurevergiftung stets braunroth gefärbt ist, genügt Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, dessen Verdunstungsrückstand dann die Kupfersulfatreactionen zeigt; die übrigen Reactionen sind hier trügerisch. Die hell- bis braunrothe Färbung des Harns nach Pikrinsäurevergiftung ist dadurch bedingt, dass ein Theil dieser Säure, zu Pikraminsäure reducirt, durch die Nieren ausgeschieden wird, und zwar erscheint diese Pikraminsäure im Harn als aromatischer Paarling der Sulfosäuren.

Die Veränderungen, welche das Blut nach Pikrinsäurevergiftung zeigt, sind theils mikroskopisch, theils spektroskopisch wahrnehmbar und bestehen in ersterer Hinsicht in einer Formveränderung der rothen Blutkörperchen, von denen ein Theil ein zackiges, bisweilen stechapfelförmiges Aussehen erhält. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte das Blut nur zwei Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins, neben denen nach einigen Stunden ein Methämoglobinstreifen auftritt, der sehr beständig ist.

Aus dem medicinischen Theile der vorliegenden Arbeit sei noch erwähnt, dass nach Vergiftung mit Pikrinsäure diese sich in der Haut, dem Muskelfleische, dem Herzen, der Leber, der Milz, den Nieren, dem Blute und dem Gehirn vorfindet.

Anhangsweise theilt Verfasser schliesslich einige toxikologische Versuche mit dem zum Gelbfärben von Nahrungs- und Genussmitteln benutzten Dinitrokresolkalium (Safransurrogat) mit.

Dasselbe hat sich auch hierbei als stark giftig erwiesen; die Symptomatologie, der Sektionsbefund, das Verhalten der Organe und des Harns ist von dem entsprechenden Befunde bei Pikrinsäurevergiftung wesentlich verschieden, die Methode der Ausmittelung aber die gleiche wie bei Pikrinsäure.

Zur chemischen Unterscheidung des Dinitrokresolkaliums von der Pikrinsäure fand Verfasser nur die beiden folgenden Reactionen brauchbar: 1. Salzsäure und Zinnchlorür geben nach Zusatz von Ammoniak bei Dinitrokresolkalium eine kirschrothe, bei Pikrinsäure nur eine braunrothe Färbung. 2. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Dinitrokresolkalium einige Tropfen Salzsäure und darauf, ohne zu erwärmen, etwas reines Zink, so färbt sich die Flüssigkeit hellroth; bei längerem Stehen tritt Entfärbung ein. Pikrinsäure liefert unter denselben Bedingungen mitunter anfangs eine blaue, später stets eine braun-grünliche Flüssigkeit, die tagelang unverändert bleibt.

Die von Weyl als bestes Reagens zur Unterscheidung von Dinitrokresolkalium und Pikrinsäure empfohlene ammoniakalische Kupfersulfatlösung lieferte im vorliegenden Falle mit beiden in Rede stehenden Farbstoffen Niederschläge, während nach Weyl

das Dinitrokresolkalium durch obiges Reagens auch nach längerem Stehen nicht gefällt werden soll.

Die Untersuchungen von Y. Inoko*) *über die Giftwirkung des japanesischen Pantherschwammes* haben ergeben, dass der Pantherschwamm, Amanita pantherina, welcher in Japan vorkommt und dort eine grosse toxikologische Bedeutung hat, genau wie die europäische Amanita muscaria, sowohl den fliegentödtenden Bestandtheil, als auch Cholin und Muskarin enthält.

R. Müller**) berichtet *über die Aehnlichkeit des Sektionsbefundes bei Phosphor- und Fliegenschwammvergiftung.* Verfasser beschreibt hier einen von ihm beobachteten Fall, der insofern von Interesse ist, weil er darthut, dass unter Umständen bei einer gerichtsärztlichen Sektion Zweifel darüber entstehen können, ob eine Vergiftung mit Phosphor oder mit einem Giftpilze (Fliegenschwamm) vorliegt. Der chemischen Untersuchung zufolge wurde angenommen, „dass ursprünglich in den Organen Phosphor vorhanden war." Die begleitenden Umstände dieses Vergiftungsfalles sprechen aber für Pilzvergiftung.

U. Mussi***) hat *analytisch toxikologische Studien* über das *Ecgonin* ausgeführt, auf Grund des Gedankens, dass bei einer Vergiftung mit *Cocain*, da es selbst schwer nachzuweisen, man zweckmässig das *Cocain* zersetzt und die *Zersetzungsproducte* nachweist.

Das Ecgonin giebt zum Unterschiede von Cocaïn mit Zinnchlorid, Sublimat, Tannin und Pikrinsäure keine Niederschläge. Als besondere Reaction ist die weinrothe klare Färbung zu betrachten, die es mit dem Reagens von Wenzell (200 Theile H_2SO_4, 1 Th. $KMnO_4$) giebt und die einige Zeit anhält. Nach Versuchen an Kaninchen wirkt Ecgonin in Dosen von 1,26 g pro Kilo Gewicht des Thieres tödtlich.

Der Nachweis der Vergiftung wurde folgendermaassen geführt: Nach 48 Stunden wurde das Kaninchen secirt und seine Eingeweide in 5 Theile getheilt. Jeder Theil wurde einzeln mit der doppelten Gewichtsmenge Alkohol bei 60° digerirt und dies mehrere Male wiederholt. Die vereinigten alkoholischen Lösungen wurden fast bis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Aether vom Fett befreit. Die wässerige Lösung wurde dann mit essigsaurem Blei versetzt, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand endlich wiederholt mit wenig absolutem Alkohol behandelt; das Filtrat enthielt das *Ecgonin* als Acetat und es konnte leicht darin nachgewiesen werden. Das Alkaloïd war nachweisbar im Herzen, dem Blut, den Lungen, der Leber, dem Gehirn, dem kleinen Gehirn und dem Rückenmark.

Ueber das Schicksal des Morphins im thierischen Organismus

*) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1890, 297.
**) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1890, 13, 66.
***) L'Orosi 13, 152—58.

von Ed. Tauber*). In Bezug auf den Nachweis des dem Körper einverleibten Morphins stehen sich zwei Ansichten diametral gegenüber: die eine, nach welcher das Morphin im Organismus eine Zersetzung erleidet und infolgedessen weder im Blute, noch in den einzelnen Organen oder im Harne nachgewiesen werden könne, die andere, dass das Morphin als solches unverändert mehr oder weniger vollständig durch den Harn ausgeschieden werde. Tauber's Untersuchungen bringen eine Entscheidung der Frage — in exakter Weise auf quantitativ analytischem Wege gelöst. Eine ausführliche Besprechung der von Tauber eingeschlagenen Methode hat nur für den Apotheker Interesse, der sich mit gerichtlich-chemischen Untersuchungen beschäftigt. Und für diese ist das Durcharbeiten des Originals nothwendig. Aus Tauber's Beobachtungen ergiebt sich, dass das Morphin im Blute selbst unverändert bleibt und in den Harn garnicht oder nur in Spuren übertritt. Bei Ausscheidung des Morphins muss deshalb an eine Betheiligung der Darmtraktus gedacht werden, und thatsächlich wird das auf subcutanem Wege einverleibte Morphin durch die Magenschleimhaut eliminirt, von hier aus in den Darm befördert und mit den Faeces ausgeschieden. Es ist dies ein in forensischer Beziehung wichtiges Moment: bei gerichtlich-chemischer Untersuchung einer vermutheten Morphinvergiftung in erster Linie den Magendarminhalt und die Faeces einer Analyse zu unterziehen.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweise von Opium empfiehlt Paul Küster**) das zerkleinerte Untersuchungsobject zweimal mit weinsäurehaltigem Wasser auszuziehen, indem man es damit zu einem dünnen Brei anrührt, diesen jedesmal eine Stunde lang bei 50 bis 60° C. digerirt und dann die Lösung von dem Ungelösten trennt. Zu diesem Zwecke bringt man den auf 30° C. abgekühlten Brei seiner ganzen Menge nach auf einen Trichter, in welchem sich (1 cm über der Spitze) eine fein durchlöcherte Siebplatte befindet, und saugt die Flüssigkeit mittels der Wasserluftpumpe ab.

Die vereinigten Filtrate werden dann auf dem Wasserbade zur dünnen Extractconsistenz eingedampft, mit etwa 25 g gut gebranntem Gyps vermischt und auf dem Wasserbade eingetrocknet.

a) Die ein schmutzig graues Pulver darstellende zerriebene saure Gypsmasse extrahirt man im Soxhlet'schen Apparate drei Stunden lang mit Aether, dessen Verdunstungsrückstand auf *Narkotin* geprüft wird.

b) Die, wie angegeben, mit Aether erschöpfte saure Gypsmasse wird nun, nachdem der anhaftende Aether verdunstet ist, in einer Schale mit concentrirter Natriumcarbonatlösung stark alkalisch gemacht, wiederum auf dem Wasserbade eingetrocknet

*) Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 1890, 27, 386.
**) Inaug.-Dissert. München 1889.

und im Soxhlet'schen Apparate sechs Stunden lang mit Aether ausgezogen. Zeigen sich gegen Ende der Extraction an den Kölbchenwandungen kleine Krystalle von *Morphin*, so werden dieselben nach Beendigung der Operation herausgenommen und zu den Identitätsreactionen des Morphins benutzt. Die davon abgegossene ätherische Flüssigkeit lässt man verdunsten, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und schüttelt die Lösung mit Chloroform, welches die letzten Antheile des Narkotins aufnimmt. Die durch Erwärmen vom anhaftenden Chloroform befreite salzsaure Lösung dient zur Prüfung auf *Codeïn*, zu welchem Zwecke sie schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wird, dessen Verdunstungsrückstand reine Codeïnreactionen liefert.

c) Um aus der alkalischen Gypsmasse das derselben durch Aether noch nicht entzogene *Morphin* zu gewinnen, kann man dieselbe entweder direct mit warmem Amylalkohol ausziehen oder man säuert sie an, extrahirt mit Alkohol und behandelt diese Flüssigkeit in bekannter Weise weiter nach Stas-Otto. Anderseitige Prüfung des oben angedeuteten Verfahrens und Anwendung desselben auf andere Alkaloïde ist wünschenswerth.

Ueber *eine Vergiftung durch Reisbrei*, bei welcher es gelungen ist, aus dem Reste des Reisbreis nach der Brieger'schen Methode eine kleine Menge (14 mg) eines giftig wirkenden Ptomaïns zu finden, berichtet H. A. Janssen*)

Ueber die Bedeutung der Ptomaïne für die gerichtliche Medicin. J. Kratter**) suchte die Frage zu beantworten, inwieweit die Fäulnissproducte in Leichentheilen im Allgemeinen, und welche im besonderen den Nachweis vorhandener bekannter Pflanzenbasen hindern, indem er 2 kg Leichentheile von nach 3 Monaten exhumirten Leichen in 2 Hälften theilte, von denen er die eine mit Strychnin versetzte, die andere aber nicht. Hierauf behandelte er beide Portionen in gleicher Weise nach dem Stas-Otto'schen Verfahren und bewahrte die bei den Ausschüttelungen erhaltenen Extracte gesondert auf. Es wurde das Strychnin auch wiedergefunden, rein abgeschieden und seine Identität sicher nachgewiesen. Verfasser konnte aber in keinem der beiden Extracte, weder in dem strychninhaltigen noch strychninfreien, solche Körper nachweisen, die mit einiger Berechtigung als Pflanzenalkaloïde angesprochen werden konnten. Er ist der Ansicht, dass alle bekannten Pflanzenalkaloïde daraufhin untersucht werden sollten, wie sie sich bei der Vermischung mit den Fäulnissproducten verhalten, welche aus faulen Leichenorganen, sowohl beim Stas-Otto'schen, als auch beim Dragendorff'schen Verfahren in die verschiedenen Ausschüttelungsflüssigkeiten übergegangen sind. Verfasser hat weiterhin, um zu prüfen, ob die von Brieger dargestellten Ptomaïne auch aus kleinen Mengen fauligen Materials,

*) Weekbl. v. h. Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1890, 26, 517.
**) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin 1890, 227.

wie solche dem Gerichtschemiker in die Hände kommen, zu gewinnen sind, 1625 g von Leichentheilen eines an Sublimatvergiftung gestorbenen Mannes, welche 4 Monate lang gefault hatten, genau nach Brieger's Verfahren auf Ptomaïne untersucht. Dieselben wurden als Platindoppelsalze abgeschieden, und neben Methylamin und Trimethylamin, auch Putrescin und Mydin sicher nachgewiesen. Demnach hatte das Sublimat die Bildung von Ptomaïnen nicht zu hindern vermocht. Verfasser glaubt, dass es später wahrscheinlich möglich sein werde, durch die chemische Analyse zu entscheiden, wie lange etwa eine Leiche an der Luft, in der Erde oder im Wasser gelegen habe, da sich in den verschiedenen Stadien der Fäulniss verschiedene Ptomaïne bilden.

F. Ciotto und P. Spica*) berichten, dass die Mittel zur *Unterscheidung der Ptomaïne von Alkaloïden* noch heute so wenig fortgeschritten sind, dass manche Forscher die Frage nach solchen geradezu negativ beantworten. Die verschiedenen Reagentien: Ferricyankalium und Eisenchlorid gemischt (Brouardel u. Boutmy) jodhaltige Jodwasserstoffsäure (Gräbner), Jodsäure (Dragendorff), Phosphormolybdänsäure, Palladiumnitrat und Natriumnitroprussid (Trottarelli), Bromsilberpapier, reagiren durchaus nicht auf alle bekannten Ptomaïne und reagiren andererseits auf verschiedene Alkaloïde.

Die Farbenreactionen, welche gewisse Reagentien mit Alkaloïden geben, sind ebenfalls zweifelhaft zur Begründung der Abwesenheit von Ptomaïnen. Verfasser halten also die Frage nach der Unterscheidung von Alkaloïden und Ptomaïnen noch durchaus für nicht abgeschlossen und motiviren damit die Mittheilung einer Untersuchung an Eingeweiden zweier Personen, bei welchen der Verdacht des Giftmordes vorlag. Verfasser verfolgten die Methode von Stas-Otto und fanden, dass die erhaltenen Extracte ausser dem grössten Theil der allgemeinen Alkaloïdreactionen auch die *Vitali'sche* Atropinreaction mit verschiedener Intensität zeigten. Atropin konnten die Eingeweide nicht enthalten, da dasselbe hätte bereits zersetzt sein müssen, es lassen sich also die erwähnten Farbenreactionen, die denen des Atropins entsprachen, nur auf Ptomaïne zurückführen.

Gaffky und Paak**) beschreiben eine Massenerkrankung in Folge des Genusses von Rossfleischwaaren. In einer Probe der fraglichen Wurst konnten *Mikroorganismen* nachgewiesen werden, welche, mit dem Futter genossen, bei einer grossen Zahl von Versuchsthieren schwere, nicht töliche Erkrankung verursachten. Der Bacillus ist nicht identisch mit dem von Gärtner gefundenen *Bacillus enteritidis*. Der Bacillus soll, ohne widerstandsfähige Dauerformen zu bilden, und ohne dass die Versuchsthiere irgend welchen vorbereitenden Einflüssen unterzogen worden sind, offenbar zu jeder Zeit den Magen zu passiren und lediglich

*) Gazetta chimica italiana 1890, 20, 619.
**) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 6, 159—96, Juni.

durch seine Vermehrung im Darme tödtliche Erkrankungen zu verursachen im Stande sein.

Ueber *Vergiftungen durch Austern**) wird aus Miarugun (Japan) berichtet. Die Austern erwiesen sich bei der Untersuchung als ausserordentlich giftig, da sie Tyrotoxikon enthalten haben sollen (?).

Griffiths**) berichtet von einer in der Nähe von Dublin aufgetretenen *Vergiftung von 5 Personen durch Muscheln* und führt die Vergiftung darauf zurück, dass die Muscheln, welche einer Stelle entnommen waren, wo sich Abwässer ergiessen, giftige Alkaloïde enthielten, welche durch die Wirkung fäulnisserregender Mikroben auf die Gewebe der Muscheln entstanden waren.

Untersuchungen über das Fischgift. Tokahashi und Y. Inoko***) fanden, dass in den reifen Ovarien der Fischarten Tetrodon ein sehr heftiges giftiges Princip enthalten ist, das nach seinem chemischen Verhalten weder ein ungeformtes Ferment, noch eine organische Base ist. Es ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Aether, Chloroform, Petroläther und Amylalkohol unlöslich, durch stundenlanges Kochen nicht zerstörbar, durch die thierische Membra diffundirbar und wird durch Bleizucker, Bleiessig, Jod, Quecksilberjodkalium, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid nicht gefällt.

Studien über den gerichtlich chemischen Nachweis von Blut theilt Ad. Klein†) mit. Während der Nachweis von Blut, der bekanntlich auf der Erkennung des Blutfarbstoffs im Spektroskope, der Auffindung von Blutkörperchen und der Darstellung der sogen. Teichmann'schen Blutkrystalle beruht, im Allgemeinen sicher geführt werden kann, ist es zur Zeit nicht möglich, einigermaassen verlässliche Angaben darüber zu machen, ob Blutflecken gegebenen Falles von Menschen- oder Thierblut herrühren und wie alt solche Flecken sind. In erster Beziehung bilden Form und Grösse der Blutkörperchen verschiedener Thierklassen, sowie der sogen. Schweissgeruch, welchen das Blut gewisser Thiere beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zeigt, die einzigen und dazu meist recht zweifelhaften Anhaltspunkte, während zur Altersbestimmung von Blutflecken auf Zeug, Holz und dergleichen die Färbung und das Verhalten der Flecke gegen lösende und bleichende Flüssigkeiten als Merkmale herangezogen werden. Nachdem sich Verfasser eine genügende Anzahl Flecken von Menschen-, Ochsen-, Schaf- und Schweineblut auf ungefärbten und verschieden gefärbten Geweben aus Leinen, Baumwolle, Wolle und Seide, sowie auf Holz, Glas und Eisen hergestellt hatte, beobachtete er zunächst den mit der Zeit fortschreitenden Farbenwechsel von hochroth, rothbraun, braun bis schwarzbraun. Dabei ergab sich, dass die Zeit, in welcher sich jener Farbenwechsel

*) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hyg. 1890, 4, 28.
**) Chemical-News 62, 17.
***) d. Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hygiene 1890, 4, 13.
†) Inaug.-Dissertation Dorpat 1889.

der Blutflecke vollzieht, je nach der Natur und der Färbung des (hellen) Gewebes und je nach der Dicke der Blutschicht sehr verschieden ist, indem einige Flecke schon nach wenigen Stunden, andere erst nach mehreren Tagen braun wurden; viele waren schon nach 3 bis 4 Tagen braunschwarz oder schwarz, andere brauchten dazu Wochen und Monate. Bei Ochsen-, Schaf- und Schweineblut schien sich dieser Farbenwechsel im Allgemeinen schneller zu vollziehen, als bei Menschenblut, doch liessen sich aus solchen Beobachtungen sichere Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Menschen- und Thierblut nicht gewinnen. Rücksichtlich der Zeit, in welcher verschieden alte Blutflecken durch gewisse Lösungsmittel extrahirt werden, fand Verfasser, dass eine wässerige Lösung von arseniger Säure (1 : 120) frische Blutflecken in ca. 5 Minuten, bis 24 Stunden alte in ca. 10 Minuten, 1 bis 3 Tage alte in ca. 15 Minuten, etwa 8 Tage alte in 20 bis 30 Minuten, gegen 2 Wochen alte in 40 bis 60 Minuten, 1 bis 2 Monat alte in 1 bis 2 Stunden, gegen 6 Monat alte in 3 Stunden vollständig oder nahezu vollständig extrahirt. Monate alte Blutflecken hinterlassen fast immer bräunliche Rückstände, die auch in 12 Stunden nicht gelöst werden. Die Extracte sind bei frischen und wenigen Stunden alten Blutflecken rein roth, bei älteren Flecken braunroth und bei solchen, die 2 Monate und älter sind, bräunlich, im letzten Falle oft trübe. Bleichversuche, bei denen die auf ungefärbten Stoffen befindlichen Blutflecke direct in Chlorwasser oder Chlorkalklösung (mit 1,5 bis 0,5 bis 0,2 bis 0,1 % wirksamen Chlors) eingelegt wurden, ergaben, dass die Flecke, der Concentration des Bleichmittels entsprechend, in kürzerer oder längerer Zeit vollkommen entfärbt wurden, doch fand die Annahme keine Bestätigung, dass Blutflecken um so langsamer entfärbt werden, je älter sie sind; vielmehr hängt die Zeitdauer zur Entfärbung von der Dicke der Blutschicht ab. Dagegen lassen sich die Absorptionsspektren von Lösungen verschieden alter Blutflecke für deren ungefähre Altersbestimmung verwerthen, sofern Lösungen frischer Blutflecken nur das Oxyhämoglobinspektrum zeigen, neben welchem schon bei 1—2 Stunden alten Flecken das Methämoglobinspektrum sichtbar wird, welches mit zunehmendem Alter des Blutes immer mehr in den Vordergrund tritt, während das Oxyhämoglobinspektrum allmälig verschwindet, was bei 6—8 Monate alten Flecken der Fall ist, die somit nur noch das Methämoglobinspektrum zeigen. Die zu solchen Beobachtungen erforderlichen Blutlösungen bereitet man am besten (nach Struve) in der Weise, dass man die ausgeschnittenen Flecke in destillirtes Wasser legt, durch welches Kohlensäure hindurch geleitet wird. Einige Stunden alte Flecke lösen sich hierbei in 5—10 Minuten, bis 2 Wochen alte in 15—20 Minuten; bis 1 Monat alte in ca. 30 Minuten und 6—8 Monate alte in 30—60 Minuten. Flecken auf Holz, Glas und Eisen bedürfen meist einer mehrstündigen Behandlung mit kohlensaurem Wasser. Löst man die bräunlichen Rückstände, welche alte Blutflecke bei anhaltender Extraction

mit Wasser und Kohlensäure auf Geweben hinterlassen, in Eisessig, so resultirt ein bräunliches oder gelbliches Extract, welches im Spektroskope das Band des Hämatins in saurer Lösung zeigt. Auch aus dem Verhalten von Blutflecken und deren Lösungen zu Blausäure lässt sich, wenigstens bis zu einem Zeitraum von 6—8 Monaten, ein Schluss auf das Alter derartiger Flecke ziehen. Während nämlich Auszüge ganz frischer Flecke auch nach Zusatz von Blausäure (1—2 Tropfen einer Lösung 1 : 1000) nur das Oxyhämoglobinspektrum zeigen, tritt bei älteren (rothbraunen oder braunen) Flecken auf Zusatz von Blausäure an Stelle des verschwindenden Methämoglobinspektrums (im Roth) dasjenige des Cyanwasserstoffmethämoglobins (im Gelbgrün zwischen den Bändern des Oxyhämoglobins) auf. Bei 5 Monate alten Flecken ist nur noch das Cyanwasserstoffmethämoglobinspektrum vorhanden. Die, wie oben angedeutet, mit kohlensaurem Wasser aus Blutflecken erhaltenen Extracte eignen sich zu folgenden Blutproben: a) Chemische Probe, beruhend auf dem Nachweise von N u. Fe, b) Ozon- oder Guajakreaction: Versetzt man die bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung von Blutfarbstoff mit Wasserstoffsuperoxyd und Guajaktinktur, so tritt Blaufärbung ein. Dasselbe geschieht, wenn der Verdunstungsrückstand der Blutlösung oder der bei Behandlung des Fleckes mit kohlensaurem Wasser verbleibende Extractionsrückstand mit Guajaktinctur verrieben und dann mit ozonisirtem Terpenthinöl befeuchtet wird. c) Spektroskopische Proben auf Oxyhämoglobin, reducirtes Oxyhämoglobin und Methämoglobin bezw. auf Cyanwasserstoffmethämoglobin (s. o.). 3. Teichmann'sche Blutkrystalle, durch Eintrocknen eines Tropfens des kohlensauren Wasserextractes mit einer Spur Kochsalz auf dem Objectträger sehr gut zu erhalten. 4. Zinkacetat (5 bis 6 %), Tanninlösung und concentrirte Chloralsolution geben in dem kohlensauren Wasserextracte Niederschläge, die sich weiter, z. B. auf Blutkrystalle, untersuchen lassen. Gelegentlich dieser Untersuchungen hat Verfasser auch Blutkörperchen (nach Struve's Methode) gemessen und fand folgende Grössen, in Mikromillimetern ausgedrückt: Ochsenblut 0,00546 bis 0,00624; Kaninchenblut 0,00624 bis 0,00702; Menschenblut 0,0075 bis 0,0081.

Als Gang für obige Blutuntersuchungen empfiehlt Verfasser in erster Linie die Teichmann'schen Krystalle herzustellen, wenn sich an dem fraglichen Flecke etwas abschaben lässt. Dann wird der Fleck mit kohlensaurem Wasser behandelt, die Lösung spektroskopirt und auf ihr Verhalten gegen obige Reagentien geprüft, deren Niederschläge zur Herstellung von Blutkrystallen verwendet werden. Die vom kohlensauren Wasser nicht aufgenommenen Extractionsrückstände behandelt man mit Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit und spektroskopirt diese Lösungen. Den Schluss der vorliegenden Arbeit, auf deren viele Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, bilden einige „Versuche über den Nachweis des Blutes in gegen 10 Jahre alten Flecken und Mischungen von Gartenerde und Sand“. Es ergab sich kurz

Folgendes: In Blutflecken und Blutmischungen von Erde und Sand von solchem Alter liess sich nur noch Methämoglobin und Hämatin oder letzteres allein nachweisen. Kohlensaures Wasser und kalt gesättigte Boraxlösung extrahiren Methämoglobin gut, aber nur Spuren von Hämatin; ersteres Lösungsmittel ist dem letzteren vorzuziehen. Das von kohlensaurem Wasser nicht gelöste Hämatin lässt sich durch concentrirte Essigsäure und alkalische Flüssigkeiten vollkommen ausziehen.

Mittheilung über *Untersuchung von Blutflecken* macht Mussi*). Die Blutflecken stammten aus den Jahren 1870, 1872 und 1875, und befanden sich auf weisser Leinwand. Stückchen der Flecken wurden auf einem Objectträger über dem Wasserbade erwärmt und dann ein Tropfen einer 1 %igen Kochsalzlösung zugesetzt, wobei für ordentliche Mischung gesorgt und das Eintrocknen während des Erwärmens durch Zusatz eines Tropfen Wassers verhütet wurde. Die Lösung des Blutes gelang schwierig. Der Tropfen wurde dann in gelinder Wärme zur Trockne gebracht und mit einem Deckglase bedeckt, worauf man Eisessig zutreten liess und eindampfte. In allen Fällen wurden deutliche Krystalle von Hämatinchlorhydrat erhalten, doch war die Darstellung leichter aus den Flecken von 1875, auch die Form der Krystalle aus den Flecken neueren Datums war eine regelmässigere, als die aus den älteren Flecken. Auch die Van Deen'sche Probe gelang mit allen Flecken. Wurden dieselben mit Alkohol und einem Tropfen Essigsäure behandelt, so erhielt man eine röthlichbraune Flüssigkeit, welche im Spektroskop im Roth in der Nähe von C eine Linie und ein breites verwaschenes Band erkennen liess, das zwischen D u. E anfing und sich bis F ausdehnte. Es ist dies das Absorptionsspektrum des sauren Hämatins, und somit ist nachgewiesen, dass man auch mit Blutflecken von dem genannten Alter noch die charakteristischen Reactionen des Blutes erhalten kann.

E. Richter**) berichtet über *Reactionen auf Kohlenoxydgasblut:* Der Kohlenoxd-Blutfarbstoff besitzt eine grössere Beständigkeit als das gewöhnliche Blut, und darauf beruht der Nachweis des Kohlenoxyds. R. wendet als Reagentien die folgenden an: 1. man verdünne 3 cc der beiden Blutarten mit 100 Th. Wasser, setze zu 10 cc dieser Lösung 2 cc 2 %iger Traubenzuckerlösung und 2 cc Kalkwasser hinzu und erhitze; 2. zu derselben Verdünnung wird neben 2 cc obiger Zuckerlösung Baryumcarbonat zugefügt und erhitzt; 3,5 cc beider Blutarten werden auf 200 verdünnt, mit zwei Tropfen gelben Schwefelammons und je tropfenweise bis zu 6 Tropfen mit halb verdünnter Ameisensäure versetzt; CO-Blut wird durch diese Reagentien nicht verändert. (Analog der Ameisensäure wirkte Weinsäure, Milchsäure und Phosphorsäure.) Die Proben 2 bis 3 zeigen tagelang die

*) L'Orosi 90, 13, 218–22.
**) Deutsche medicin. Wochenschrift 1890, 16, 199.

Reaction, namentlich nach Zusatz von etwas Wasser. Die spektroskopische Analyse bleibt an Empfindlichkeit hinter der chemischen zurück. Gewöhnliches Blut giebt mit obigen Reagentien Missfärbungen.

A. Wetzel*) empfiehlt zum *Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins* zwei neue Verfahren: 1. 10 cc des Blutes werden mit 15 cc einer 20 %igen Lösung von Ferrocyankalium und 2 cc mittelstarker Essigsäure (1 + 2 Wasser) versetzt und sanft durchgeschüttelt, wobei das Blut zu einer allmälig fester werdenden Masse coagulirt. Normales Blut giebt ein schwarzbraunes, Kohlenoxydblut ein hellrothes Coagulum, welches letztere bei tagelangem Stehen der Probe von oben her auch schwarzbraun wird; die Umwandlung ist jedoch erst nach sechs Wochen eine vollständige. Wenn sehr wenig Blut zur Verfügung steht, so verdünnt man es mit 4 bis 10 Theilen Wasser und setzt auf 10 cc 5 cc Ferrocyankaliumlösung und 20 Tropfen Essigsäure zu. 2. Man verwendet eine Mischung von 1 Theil Blut und 4 Theilen Wasser, setzt das dreifache Volumen einer 1 %igen Tanninlösung zu und schüttelt mehrmals um. Nach 24stündigem Stehen erscheint das normale Blut grau, das kohlenoxydhaltige karmoisinroth. Die Probe ist von grosser Beständigkeit, denn der Unterschied war nach 10 Monate langem Stehen in offenen Reagensgläsern noch sehr charakteristisch.

In der Luft konnte unter Anwendung von Blut und Tannin noch ein Gehalt von 0,0023 % an Kohlenoxyd nachgewiesen werden. In Mischungen von normalem mit Kohlenoxyd-Blut sind beide Proben bei 1 : 10 noch deutlich, bei 1 : 12 noch soeben wahrnehmbar.

Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxydhämoglobins im Blute wird folgendes Verfahren empfohlen: Nachdem durch Versuche mit Blut von bekanntem Kohlenoxydgehalt festgestellt worden ist, dass ein etwa 26,5 % Kohlenoxydblut enthaltendes Blut bei Anwendung von Reductionsmitteln spektroskopisch nur einen breiten Streifen zeigt, wird zu dem Blute, in welchem der Gehalt an Kohlenoxydhämoglobin bestimmt werden soll, soviel normales Blut hinzugefügt, bis die oben erwähnte Erscheinung eintritt, und dann mit der Quantität des erforderlichen Blutes die Menge des Kohlenoxydblutes leicht berechnet.

---

*) d. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1890, 10, 170.

Literatur und Kritik.

a. Periodische Literatur.

---

1. Aerztlicher Central-Anzeiger.
2. Aertzlicher Praktiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. American Chem. Journal.
5. American Druggist.
6. The American Journal of Pharmacy.
7. The Analyst.
8. Annali di chimica e di farmacologia.
9. Annales de chimie e de physique.
10. Liebig's Annalen der Chemie.
10a. Apothekerzeitung mit Beilage: Repertorium der Pharmacie.
11. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
12. Archiv für Hygiene.
12a. Archiv der Pharmacie.
13. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
14. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
15. Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft.
16. Berliner Klinische Wochenschrift.
17. Boletino do Centro Pharmaceutico (Porto).
18. Bolletino farmaceutico, Milano.
19. Botanische Zeitung.
20. Britisch Medical Journal.
21. The Bulletin of Pharmacy.
22. Bulletin commercial l'annexe de l'Union pharm.
23. Bulletin de la Société chimique de Paris.
24. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
25. Bulletin de la société des Médecines et des Naturalistes de Jassy.
26. Centralblatt für Bacteriologie.
27. Centralblatt für die Medic. Wissenschaften.
28. Chemical-News.
29. Chemiker Zeitung.
30. Chemisches Centralblatt.
31. Chemische Industrie.
32. Chemisch-technischer Centralanzeiger.
33. Chemist and Druggist.
34 Comptes rendus.
35. Czasopismo towarzystwaapté Karck.
36. Deutsch-amerik. Apotheker-Zeitung.
37. Deutsche botanische Monatsschrift.
38. Deutsche Chemiker Zeitung.
39. Deutsche Medicinalzeitung.
40. Deutsche Medicinische Wochenschrift.

41. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
42. Dingl. Polytechn. Journal.
43. Druggists Bulletin.
44. Druggists Circular.
45. Farmaceutisk Tidskrift.
46. Farmacista Italiano.
47. Flora.
48. Fortschritte der Medicin.
49. Friedreichs Blätter für gerichtl. Medicin.
50. Gazetta chimica italiana.
51. Giornale di farmacia, di chimica etc.
52. Hygea.
53. Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik.
54. Industrieblätter.
55. Intern. pharmac. Generalanzeiger.
56. Journal der Pharmacie, von Elsass-Lothringen.
57. Journal de Pharmacie, Anvers.
58. Journal de Pharmacologie.
59. Journal de Pharmacie et de Chimie.
60. Journal für praktische Chemie
61. Maandblad uitgegeven doorde vereeniguig tegen de Kwak. Zalvery Amsterdam.
62. Med.-chir. Rundschau.
63 Medicinische Neuigkeiten.
63a. Milchzeitung.
64. Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten.
65. Monatshefte für Chemie.
66. Monatshefte für praktische Dermatologie.
67. Moniteur scientifique.
68. Münchener medic. Wochenschrift.
69. Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie.
70. New Idea.
71. L'Orosi
72. The Pacific Record.
73. Petit Moniteur de la Pharmacie.
74. Der Pharmaceut.
75. Pharmaceutische Centralhalle.
76. Pharmaceutical Era.
77. Pharmaceutical Journal and Transactions.
78. Pharmaceutische Post.
79. Pharmaceutische Presse.
80. Pharmaceutical Record.
81. Pharmaceutische Rundschau, New-York.
82. Pharmaceutisch Weekblad.
83. Pharmaceutische Zeitschrift f. Russland.
84. Pharmakology of the newer materia medica.
85. Polytechn. Notizblatt.
86. Repertoire de Pharmacie.
87. Revue internationale des falsifications alimentaires etc.
88. Revue médico-pharmaceutique.
89. Revue de thérapeutique médico-chirurgie.
90. Rivida di merciologia.
91. Rundschau, Prag.
92. Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie
93. Süddeutsche Apothekerzeitung.
94. Therapeutische Monatshefte.
95. L'Union pharmaceutique.
96. Veröffentlichungen des Kais. Gesundheitsamts.
97. Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin

98. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel etc.
99. Wiener Medic. Blätter.
100. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apother-Vereins.
101. Zeitschrift für angewandte Chemie.
102. Zeitschrift für analytische Chemie.
103. Zeitschrift für Hygiene.
104. Zeitschrift für physiologische Chemie.
105. Zeitschrift für wissenschaftl. Mikroskopie.
106. Zentralorgan für Waarenkunde.
107. Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene.

b. Kritik

zur Besprechung sind die folgenden Werke eingesandt worden:

Hansen, Dr. Adolph, Privatdocent der Botanik an der Grossherzoglich technischen Hochschule zu Darmstadt. Pflanzen-Physiologie. Die Lebenserscheinungen und Lebensbedingungen der Pflanzen. Mit zahlreichen Holzschnitten. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert 1890.

Verf. wendet sich mit seinem Buch nicht an den engen Kreis der Fachleute, sondern namentlich an die Vertreter anderer Naturwissenschaften, die sich mit der Pflanzenphysiologie bekannt machen wollen. Aus diesem Grunde ist es nothwendig gewesen, dass der Verf. etwas über den engen Rahmen hinausgegriffen hat und, um dem Verständniss der genannten weiteren Kreise die zu besprechenden, zu häufig complicirten Vorgänge, die sich noch dazu der gewöhnlichen Wahrnehmung meist entziehen, näher zu bringen, Abschnitte über die Morphologie und Anatomie der Pflanze vorausschickt, die der Absicht des Verfassers völlig entsprechen dürften.

Sein eigentliches Thema behandelt er in folgenden Abschnitten: Ernährung, Fortpflanzung, Bewegungserscheinungen, Organbildung und Wachsthum, Einfluss der Temperatur auf die Lebenserscheinungen der Pflanzen. Die Darstellung ist durchweg eine überaus klare und zeigt neben liebevoller Vertiefung des Verf. in seinen Gegenstand überall das Bestreben, die zuweilen schwer verständlichen Processe deutlich auseinander zu legen. Die zahlreichen meist nach der Natur gezeichneten Abbildungen kommen dem Verständniss sehr entgegen.

Sehr viele, ja man kann wohl sagen, die meisten physiologischen Vorgänge in der Pflanze sind noch nicht völlig bekannt, sondern bilden vielmehr den Gegenstand vielseitiger eifriger Forschung und finden natürlich häufig eine verschiedene Erklärung.

Verf. ist Schüler von Sachs, und es ist daher nur erklärlich, dass er überall die Ansichten der Sachs'schen Schule vertritt, doch wird man, mit vielleicht wenigen Ausnahmen sagen können, dass er auch entgegenstehenden Theorien gerecht wird, indem er sie ausreichend würdigt. Gewiss ist das sehr schwer für Jemand, der auf den meisten Gebieten der Physiologie selbst gearbeitet hat und daher in zahlreichen Fragen einen ganz subjectiven Standpunkt einnimmt.

Wir empfehlen das Buch unsern Fachgenossen angelegentlich, da uns

zur Zeit kein zweites bekannt ist, welches die dem Fernerstehenden leicht etwas trocken erscheinende Pflanzenphysiologie in gleich ansprechender Weise zum Vortrag bringt.

Drude, Dr. Oscar, Professor der Botanik an der technischen Hochschule und Director des Königl. botanischen Gartens zu Dresden. Handbuch der Pflanzengeographie. Mit 4 Karten und 3 Abbildungen. Stuttgart. J. Engelhorn 1890.

Das vorliegende Werk dürfte dasjenige sein, welches seit Grisebachs „Vegetation der Erde" neben Englers „Versuch einer Entwicklungsgeschichte der Pflanzenwelt", die Pflanzengeographie am umfassendsten behandelt. Während Grisebach die Wechselbeziehungen zwischen Klima und Pflanzenwelt untersuchte und Engler die Entwicklung der Floren in den verschiedenen Perioden seit der Tertiärzeit darstellte, giebt Verf. ein Handbuch der ganzen Pflanzengeographie. Rufen wir uns ins Gedächtniss, in wie reichem Maasse neues Pflanzenmaterial aus fremden Ländern fortwährend den wissenschaftlichen Centren zuströmt, bedenken wir ferner, wie nutzbringend man gegenwärtig die Ergebnisse anatomischer und physiologischer Forschung für die Pflanzengeographie verwendet und erinnern wir uns endlich, dass Verf. seit Jahren einen grossen Theil seiner Kraft der Pflanzengeographie zuwendet, so liegt es auf der Hand, dass wir ein Buch vor uns haben, welches der grössten Aufmerksamkeit nicht nur der Fachleute im engeren Sinne, sondern aller Geographen und aller Gebildeten sicher ist; dass letzteres der Fall ist, dafür sorgt Verf. durch die, wenn auch ganz wissenschaftliche, so doch stets leicht verständliche Darstellung.

Verf. gliedert sein Buch in folgende Abschnitte: In der Einleitung erörtert: Begriff und Aufgabe der Pflanzengeographie, erläutert die Richtungen in derselben und fixirt ihre Stellung zur physikalischen Geographie. Im 2. Abschnitt werden die Beziehungen der Lebenseinrichtungen der Pflanzen zu den geographisch verschieden vertheilten äusseren Einflüssen dargestellt, also Einfluss des Sonnenlichtes, der Wärme, der Feuchtigkeit, des orographischen Aufbaues etc. etc.

Der 3. Abschnitt bringt die Absonderung der Areale durch die geologische Entwickelung der gegenwärtigen Oberflächengestalt der Erde mit dem gegenwärtigen Klima zur Darstellung. Der 4. Abschnitt zeigt besonders an ausgewählten Beispielen die Bevölkerung der Florenreiche durch hervorragende Gruppen des Pflanzensystems, also etwa das, was Alexander von Humboldt zuerst in seinen: „Ideen zu einer Physiognomik der Gewächse" vorzustellen versuchte. Der 5. Abschnitt erläutert die Vorgesellschaftung der Vegetationsformen zu Formationen und die pflanzengeographische Physiognomik, während der 6. die Vegetationsregionen der Erde in geographischer Anordnung behandelt.

Auf den reichen Inhalt weiter einzugehen, verbietet leider der Raum; so sei das Buch schliesslich allen Freunden der Pflanzenwelt mit seinem reichen Inhalt und seiner schönen Form warm empfohlen.

Flückiger, F. A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches. Dritte Auflage. Mit einem geschichtlichen Anhange. Berlin 1891. R. Surtners Verlagsbuchhandlung.

Nachdem im Jahre 1888 die 2. Auflage vollendet war, liegt jetzt die 3. vor. Dem Buche ein Wort der Empfehlung mitgeben zu wollen, wäre ebenso unbescheiden wie überflüssig, nimmt doch Flückigers Pharmakognosie in ihrer Allseitigkeit und Gründlichkeit noch immer unbestritten den ersten Platz nicht nur in der pharmakognostischen Literatur Deutschlands, sondern aller Völker ein.

Die neue Auflage ist um 67 Seiten stärker geworden, wie die 2., davon entfallen 62 Seiten auf den eigentlichen Text, 5 Seiten auf den historischen Anhang. Es sind diesmal gestrichen Sangnis Draconis und Tuber Chinae, dafür neu aufgenommen Rhizome Hydrastis, Cortex Purshianees, Cortex Copalchi, Cortex Quillajae, Folia Coca, Semen Arecae und Semen Strophanthi.

Lehrbuch der gerichtlichen Chemie mit Berücksichtigung sanitätspolizeilicher und medicinisch-chemischer Untersuchungen, bearbeitet von Dr. Georg Baumert, Privatdocent an der Universität Halle a./S. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig. 1889. 4 Mark.

Von den verschiedenen Büchern, welche speciell die Ausmittelung der Gifte in mehr oder minder ausführlicher Weise behandeln, haben mit vollem Recht besonders die Werke von R. Otto und von G. Dragendorff Eingang in die Praxis und Verbreitung als sicherer Rathgeber bei der Ausführung forensisch-chemischer Analysen gefunden. Das vorliegende Buch stellt sich diesen alt bewährten Werken nach Form und Inhalt würdig zur Seite, ja es bildet hierzu in mehrfacher Beziehung eine willkommene Ergänzung.

Das Gebiet der gerichtlichen, bezüglich der sanitätspolizeilichen Chemie hat in den letzten Jahren eine wichtige Erweiterung dadurch erfahren, dass einestheils die Staatsregierung durch Erlass der Gesetze vom 5. Juli und vom 25. Juni 1887 ihr Augenmerk auf die Controlle der Verwendung gesundheitsschädlicher Stoffe bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie von Verbrauchsgegenständen richtete, anderentheils den Methoden der Ausmittelung der Gifte, der Prüfung der hierzu erforderlichen Reagentien sowie der Reactionen zur Kennzeichnung der Gifte selbst eine wesentliche Vervollkommnung zu Theil geworden ist. Alle diese den Praktiker interessirenden Neuerungen sind im Verein mit den forensisch-chemischen Errungenschaften früherer Jahre in dem Baumert'schen Buche in sachkundiger und übersichtlicher Weise eingehend behandelt.

Die vorliegende 1. Abtheilung des Werkes beschäftigt sich mit der Ausmittelung der anorganischen Gifte in alphabetischer Reihenfolge, wobei die einzelnen Abschnitte eine der grösseren oder geringeren praktischen Wichtigkeit des behandelten Gegenstandes entsprechende detaillirte Bearbeitung erfahren haben. Hierbei ist nicht nur den eigentlichen forensisch-chemischen Untersuchungen, sondern auch den Methoden der Prüfung von Verbrauchsgegenständen, von Wasser, Luft etc., in sanitätspolizeilichem Sinne, unter Hinweis auf die im Anfange abgedruckten bezüglichen Gesetze, sowie den medicinisch-chemischen Untersuchungen ausgiebig Rechnung getragen. Der Prüfung der hierzu erforderlichen Reagentien, der Desarsenirung der Salzsäure und des Schwefelwasserstoffs ist in dem vorliegenden Werke mit Recht eine weit umfassendere Behandlung zu Theil geworden, als dies sonst in den gebräuchlichen toxikologischen Werken der Fall zu sein pflegt. Das Gleiche gilt von den Ausführungen über die Abfassung der Protokolle und Gutachten, über die zu erhebenden Gebühren etc. Recht willkommen dürften dem Praktiker auch die zahlreichen Literaturnachweise sein, da durch dieselben nöthigenfalls ein weiterer Verfolg des betreffenden Gegenstandes leicht ermöglicht wird. Möge ein reicher Erfolg diese fleissige Arbeit belohnen.

Historische Studie über Paris quadrifolia L. Ein Beitrag zur Geschichte der Arzneimittellehre von Dr. Carl v. Schroff, o. ö. Professor der Heilmittellehre an der Universität Graz. Graz, Leuschner und Lubensky 1890.

Aus Anlass einer pharmakologischen Untersuchung von Einbeeren hat Verf. sich auch mit der Geschichte der genannten Pflanze beschäftigt und legt die Resultate dieser Studien in der vorliegenden Schrift vor. Es giebt gewiss wenig ähnliche Schriften, die über eine gleich reiche Literatur zur Verarbeitung verfügten; neben den ihm zu Gebote stehenden öffentlichen Bibliotheken verdankt Verf. das der an medicinischen und botanischen Raritäten reichen Büchersammlung von Dr. jur. J. B. Holzinger in Graz.

Verf. gliedert sein Material in 3 Abtheilungen: 1) eine historisch-botanische, die sich vorwiegend mit den Namen beschäftigt, 2) eine historisch-medicinische, die die der Pflanze zugeschriebenen Wirkungen nach ihrer therapeutischen Anwendung behandelt und 3) eine historisch-toxikologische,

die die Frage der Giftigkeit der Einbeere erörtert. Ein Anhang bringt Ausführliches über die „brevis additio“ des Babtista Sardus zu den Pandekten des Matthaeus Sylvaticus und eine Lebensbeschreibung von Johannes Moibanus.

Merkwürdig ist es, dass eine so auffallende Pflanze, wie die Einbeere, nachdem sie einmal ganz vorübergehend in einem lateinisch-deutschen Glossar des 13. Jahrh. der Wiener Hofbibliothek als Crux Christi (von der Kreuzstellung der Blätter) aufgetaucht ist, erst ständig in der Literatur im 16. Jahrh. erscheint unter dem Namen Herba Paris (vielleicht von par = Peer), uva versa, uva vulpina, uva Lupina, Aster u. s. w. Dazu kommen dann Namen, die auf die Zusammenstellung der Pflanze mit Aconitum Bezug haben und besonders auf Leonhard Fuchs zurückzuführen sind. Von Andern wieder (z. B. Elsner) wird die Pflanze für ein Solanum angesehen. Von den Vulgärnamen erwähnen wir als bemerkenswerth die Bezeichnung „Spinnecopp“ bei Dodonaeus.

Ueber die medicinische Verwendung hat Verf. keine früheren Nachrichten gefunden, wie aus dem Anfange des 16. Jahrh., da er der Ansicht ist, dass eine Angabe des Gothaer mittelniederdeutschen Arzneibuches aus dem Anfang des 15. Jahrh., wo „enberenworteln“ gegen „swel (Schwären) in deme Cyuve“ empfohlen werden, zweifelhaft ist, weil eine Verwendung der Wurzeln erst wieder bei Linné vorkommt. Aus diesem Abschnitte erwähnen wir noch die Anwendung als Heilmittel gegen die Pest und als Gegengift, und besonders in letzterer Beziehung scheint die Pflanze eine Zeitlang eine bedeutende Rolle gespielt zu haben als Bestandtheil des Antidotus Saxonica und Antidotus Moibanica. — Jedenfalls lassen aber die verhältnissmässig detaillirten Vorschriften schon aus dem 16. Jahrh. darauf schliessen, dass die Pflanze schon längere Zeit benutzt wurde, bevor die wissenschaftliche Medicin sie aufnahm.

Ob die Einbeere giftig sei, ist schon in den ältesten Nachrichten zweifelhaft, Fuchs, der sie für Aconitum Pardaliansbes des Alten hält, schreibt ihr die Giftigkeit der Aconitum-Arten zu, wogegen Matthiolus das in Abrede stellt.

Wir wollen nicht unterlassen zu erwähnen, dass Verf. bei seinen Erörterungen auf zahlreiche Nebenfragen kommt und alle mit der gleichen Liebe und Gründlichkeit erörtert. Von grossem forensischen Interesse ist die Bemerkung, dass es in Obersteiermark bei Aussee noch jetzt gebräuchlich ist, den Leichen in den Sarg Arsenik mitzugeben, um sie vor bösen Geistern zu schützen.

Der Anhang erläutert, wie schon erwähnt, die brevis additio und Verf. erklärt die vorkommenden Pflanzen. Bei dieser Gelegenheit erklärt er Palma Christi, von der 9 Samen eingenommen werden sollen, für eine Orchidee, wahrscheinlich Gymnodenia conospea R. Br. Es ist dem Verf. nicht gelungen, in der ihm zu Gebote stehenden, allerdings sehr beschränkten Literatur, Weiteres über eine solche Verwendung der doch sehr unscheinbaren Orchideensamen aufzufinden und es erscheint ihm wahrscheinlich, dass Ricinus communis gemeint ist, die von der Form der Blätter ebenfalls den Namen Palma Christi führte.

Die Pharmacie bei den alten Culturvölkern. Historisch-kritische Studien von Dr. J. Berendes, Apotheker. Mit einem Vorworte von Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig. 2 Bände. Halle a./S. Verlag von Tausch und Grosse 1891.

Das Werk reicht von den ältesten Zeiten bis zum Beginn des Mittelalters und umfasst die Entwicklung der Pharmacie bei den Indern, Persern, Chinesen, Aegyptern, Hebraeern, Griechen, Römern und Arabern. Es fehlte wohl bei keinem der benutzten Werke auch schon vorher an Uebersetzungen und Bearbeitungen, die aber meist an dem Uebelstande litten, dass die Verf. wohl gelehrte Philologen waren, dass ihnen aber, natürlich mit Ausnahmen, die zur vollen Nutzbarmachung der Quellen nöthigen naturwissenschaftlichen

Kenntnisse fehlten. Verfasser vereinigt nun in seltener Weise die nöthigen Fachkenntnisse mit denen eines tüchtigen Philologen und diese Vereinigung ist natürlich seinem Buche in höchst willkommener Weise zu Gute gekommen. — Da in den ältesten Zeiten die Heilkunde von der Religion und der Philosophie nicht zu trennen ist, so finden wir überall, wo es angebracht ist, auch Abhandlungen über diese, so dass uns die pharmaceutischen Kenntnisse nicht als lose Fetzen dargeboten werden, sondern überall dem ganzen geistigen Leben des Volkes eingegliedert erscheinen. Desshalb ist das Buch nicht nur ein Nachschlagebuch, sondern bildet eine ausserordentlich anregende und interessante Lektüre. In gewissem Sinne schliesst es sich nach rückwärts an Peters bekannte Schriften „Aus pharmaceutischer Vorzeit."

Neben den eigentlich pharmaceutischen Angelegenheiten behandelt Verf. z. B. sehr ausführlich die Maasse und Gewichte der einzelnen Völker und giebt wohl überall genaue Verzeichnisse der bekannten Arzneipflanzen. Im Einzelnen auf den Inhalt einzugehen, verbietet leider der Raum. Jedenfalls wird kein Apotheker, der sich mit der Geschichte seines Faches beschäftigt, an dem Buch vorüber gehen können, vielmehr dasselbe mit grösstem Nutzen gebrauchen und dem Verf. für die grosse und mühsame Arbeit, die er sich gemacht, und den hervorragenden Dienst, den er seinem Fach geleistet, zu aufrichtigem Dank verpflichtet fühlen.

Den Schluss bildet eine Abhandlung über die alten Handelswege aus dem Osten mit genauer Karte und ein Auszug aus dem für die Geschichte der Drogen so wichtigen Periplus des Erythraeischen Meeres, dessen Abfassung Verf. in dem 1. Jahrh. nach Chr. setzt, so dass Plinius dasselbe noch benutzt hat.

Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich, dritte Ausgabe (Pharmacopoea Germanica, editio III) nicht enthalten sind. Bearbeitet und herausgegeben von dem Deutschen Apotheker-Verein. Berlin 1891. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

Bei der sehr grossen Anzahl von Arzneimitteln, die der Apotheker genöthigt ist, neben den officiell vom Arzneibuch vorgeschriebenen zu halten und für deren Reinheit und gute Beschaffenheit er ebenso verantwortlich ist wie für die der eben genannten, ist es von grosser Wichtigkeit, wenn von einer Seite, die wenn sie auch keinen amtlichen Charakter hat, doch bei dem weitaus grössten Theil des Apothekerstandes ein grosses Vertrauen geniesst, allgemeine Normen für diese Mittel aufgestellt werden. Es hat ja auch früher nicht an ähnlichen Zusammenstellungen gefehlt, wir erinnern an den Schacht-Lauxschen Appendix; während es sich aber früher im Wesentlichen um ältere Drogen und seltenere galenische Präparate handelte, kommen gegenwärtig zu diesen die Menge von beständig neu auftauchenden Mitteln, die der Apotheker vom Fabrikanten eigentlich auf Treu und Glauben hinnehmen muss, und die im vorliegenden Buch ebenfalls verarbeitet sind. Dasselbe darf als im besonderen Grade zuverlässig betrachtet werden, da es nicht die Arbeit eines oder einiger weniger Männer ist, sondern von der bekannten Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins bearbeitet ist. Es ist daher ein jeder Artikel, deren über 800 in dem Buch enthalten sind, von etwa 20 Fach-Autoritäten bearbeitet resp. kritisch durchgesehen. Anordnung des Stoffes im Allgemeinen und die Fassung der einzelnen Artikel schliesst sich eng an das Arzneibuch an. Den Beschluss machen Tabellen. die ebenfalls denen des Arzneibuchs entsprechen. Von besonderer Wichtigkeit ist darunter die Maximaldosentabelle. — Wir glauben nicht zu viel zu sagen, wenn wir die Zuversicht aussprechen, dass das sehr nützliche Buch bald in keiner Apotheke fehlen wird.

Atlas der officinellen Pflanzen. Darstellung und Beschreibung der im Arzneibuche für das deutsche Reich erwähnten Gewächse. Zweite verbesserte Auflage von: Darstellung und Beschreibung sämmtlicher in der Pharmacopoea borussica aufgeführten officinellen Gewächse von Dr. O. C. Berg und C. F. Schmidt. Herausgegeben durch Dr. Arthur Meyer, Prof. a. d.

Kgl. Akademie Münster i./W. (jetzt in Marburg), Dr. K. Schumann, Custos am Kgl. bot. Museum in Berlin. Leipzig, Verlag von Arthur Felix 1890.

Die neue Auflage des nicht nur in der pharmaceutischen, sondern auch in der botanischen Literatur unübertroffen dastehenden Werkes bringt die Tafeln der ersten Auflage unverändert, soweit dieselben bezüglich des Arzneibuches noch jetzt Gültigkeit haben, wogegen für neu eingeführte Drogen, und wo sich die Ansichten über die Abstammung derselben inzwischen geändert haben, neue Tafeln geliefert werden. Da Prof. Schmidt die Anfertigung derselben wieder übernommen hat, bleit der einheitliche Charakter des Werkes gewahrt. — Der Text ist entsprechend völlig umgearbeitet worden und trägt den grossen Fortschritten der Botanik in vollkommenster Weise Rechnung, wogegen der pharmakognostische Theil sehr eingeschränkt ist, da das Buch ja als eine Ergänzung zu pharmakognostischen Büchern betrachtet werden soll. —

Die vorliegende erste Lieferung bringt die Abbildungen von Jnula Helenium L., Artemisia Absinthium L., Tussilago Farfara L., Arnica montana L. und Artemisia maritima L. var: Stochmanniana Gess., von denen die letztere neu ist. Dem Buch eine besondere Empfehlung mitzugeben, erscheint überflüssig, es wird, wofür die Namen der neuen Herausgeber bürgen, den ersten Platz in den Atlanten pharmaceutischer Pflanzen behaupten.

Nach Vollendung des Buches wollen die Herausgeber in einem ähnlichen Atlas: Abbildung und Beschreibung technisch wichtiger Gewächse und medicinisch wichtiger Pflanzen, die im Arzneibuch nicht erwähnt sind, herausgeben.

Anleitung zur qualitativen Analyse von Professor Dr. E. Schmidt in Marburg. 36. Auflage. Halle a. S. Tausch & Grosse. Der im Band 18 und 19 dieser Berichte besprochenen 1. Auflage dieses Werkes ist im Jahre 1885 die zweite und nunmehr (1890) die dritte Auflage gefolgt. Gegenüber der 1. Auflage haben die folgenden Auflagen in sofern eine Erweiterung erfahren, als im Anhang die Reactionen einiger seltener vorkommenden Elemente und Verbindungen berücksichtigt sind. Die in weiteren Kreisen verbreitete Anleitung bedarf der Empfehlung nicht mehr.

Ausführliches Lehrbuch der Pharmaceutischen Chemie von Dr. F. Schmidt, ordentl. Professor in Marburg. 2. Band. 26. vermehrte Auflage. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1889—90. Dem im Band 21 und 22 dieser Berichte besprochene 1 Band ist Anfang Januar 1890, der 2. Band, die organische Chemie umfassend, gefolgt. Der pharmaceutischen Chemie E. Schmidt's braucht keine Empfehlung mitgegeben zu werden; sie hat sich in pharmaceutischen Kreisen fest eingebürgert und nimmt mit Recht den ersten Platz unter der Literatur der pharmaceutischen Chemie ein, wofür wohl am besten die Thatsache spricht, dass mit Beginn dieses Jahres (1892) der 1. Band bereits in 3. Auflage zu erscheinen beginnt.

Universal-Pharmakopaë von Dr. Bruno Hirsch. 2. Band. Göttingen. Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag 1890. Dieses hervorragende Werk, welches wiederholt in diesen Berichten (20, 576, 22, 708) erwähnt worden ist, liegt seit 1890 fertig vor. Mit der, an dem Verfasser gewohnten Gewissenhaftigkeit ist diese mühevolle Arbeit zu Ende geführt, deren Benutzung den Apothekern, namentlich solchen, welche zu der Ausarbeitung neuer Pharmakopöen berufen werden, nicht warm genug empfohlen werden kann.

Wissenschaftliche Drogenkunde von Dr. Arthur Meyer, ordentl. Professor in Marburg. 2 Th. Mit 656 Abbildungen. Berlin 1891 und 1892. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. In einleitenden Kapiteln giebt der Verf. die Grundlagen der botanischen Morphologie und Anatomie und setzt jedem Abschnitt nach eine besondere Einleitung über den Bau der zu behandelnden Objekte vor. Alles das wird durchweg nach eigenen

Studien und Untersuchungen gegeben und es hat daher nicht ausbleiben können, dass der Verf. nicht selten zu anderen Ergebnissen hat kommen müssen, wie seine Vorgänger. Aus diesem Grunde ist das Buch auch der grössten Aufmerksamkeit der Botaniker zu empfehlen. Es werden nicht sämmtliche Drogen, sondern von jeder Abtheilung nur eine Anzahl in eingehenden Monographieen vorgeführt, indessen ist ein Jeder, der sich fleissig hindurch gearbeitet hat, in der Lage, sich überall selbst weiter zu helfen. Die Abschnitte behandeln: Die Samen, Wurzeln, Achsen, Blätter, Blüthen, Früchte, Nebenorgane und anhangsweise Kräuter und Cryptogamen. Die Abbildungen sind fast ausschliesslich vom Verfasser nach Originalpräparaten gezeichnet. Ein besonderer Vorzug sind noch die genauen Literaturangaben.

Autoren-Register.

Sach - Register.

A.

C.

D.

E.

I.

M.

T.

W.

X.

Z.

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein

durch

Dr. Heinrich Beckurts,
Professor an der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts

25. Jahrgang, 1890.

(Der ganzen Reihe 50. Jahrgang.)



Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1892.

Dr. GRAF & COMP.

Fabrik chemischer, pharmaceutischer u. technischer Präparate.



BERLIN S. 42, Brandenburg-Str. 23.



Fernsprech-Anschluss Nr. 205, Amt IX.

Dr Graf & Comp.

Ew. Hochwohlgeboren

beehren wir uns, auf unsere nachstehend verzeichneten Präparate aufmerksam zu machen, die auf der mit dem letzten internationalen medicinischen und chirurgischen Congress in Berlin, sowie auf der mit der 32. Aerzte- und Naturforscher-Versammluug in Halle verbundenen Ausstellung ***allgemeinste Anerkennung*** *fanden. Bei vorzüglicher, sogar theilweise von keiner Concurrenz erreichter Beschaffenheit, stets gleichmässiger, genauer Dosirung und gefälliger äusserer Ausstattung haben* ***unsere Präparate den unstreitigen Vorzug*** *grösserer Billigkeit vor allen anderen in Betracht kommenden Präparaten.*

1. Boroglycerinlanolin.

Dieses von uns als alleinigen Fabrikanten dargestellte, garantirt keimfreie, vom Reichsgesundheitsamt untersuchte Präparat zum Gebrauch für Krankenhäuser, Aerzte, Hebammen etc. ist in fast allen grösseren Kliniken Berlins bereits eingeführt; so in der Königl. Charité, chirurg. Universitätsklinik, Krankenhaus Friedrichshain, Johanneum etc. und wird warm empfohlen von Herrn Geh. Ob. Mediz.-Rath Generalarzt 1. Kl. Professor Dr. **Bardeleben**, Herrn Geh. Mediz.-Rath Generalarzt I. Kl., Kaiserl. Russ. Wirkl. Staatsrath Professor **von Bergmann**, Herrn Geh. Mediz.-Rath Professor **Dr. Gusserow**, Herrn Geh. San.-Rath Professor **Dr. E. Hahn**, Herrn Mediz.-Rath Professor **Dr. Fürbringer** u. A., ferner von Herrn Privatdocent **Dr. Dührssen** in seinem „Vademecum für Geburtshülfe“ sowie praktisch im Cursus für Hebammen. Ebenso in dem Buche von Herrn Sanitätsrath **Dr. Fürst** „das Kind und seine Pflege“ und neuerdings im „Internationalen Centralblatt für die Physiologie und Pathologie der Harn- und Sexual-Organe“ von Herrn Professor **Dr. Zuelzer** (Berlin).



Boroglycerinlanolin dient zum Desinficiren der Hände, macht die Haut geschmeidig und schützt sie vor dem Rauhwerden bei Gebrauch von Sublimat und Carbolsäure. **Seine unbegrenzte Haltbarkeit** sichert ihm den unstreitigen Vorrang vor allen ähnlichen Präparaten, welche aus Talg, Fetten und dergleichen hergestellt, oft schon nach kurzer Zeit ranzig werden. Es findet seine Anwendung zur Behandlung von Wundflächen aller Art als **Aufreibungen, Quetschungen, Brandwunden,** ferner bei **Frostbeulen, Wundsein der Kinder** etc., an Stelle des Carbol- und Jodoform-Vaselins u. a. m. Ebenso ist unser Boroglycerinlanolin als **Präservativ- und Heilmittel für alle der Schweisseinwirkung ausgesetzten und darunter leidenden Körpertheile unübertroffen.** Wir haben das Mittel, welches sich ganz besonders zur Anwendung empfiehlt **beim Wundsein in Folge von Durchlaufen, beim Reiten**

etc. sehr zweckmässig in Zinntuben eingeschlossen, so dass es der Soldat, Tourist, Jäger, Sportsmann etc. bequem bei sich tragen kann. Desgleichen dient es, um **Fussschweiss**, ferner den **sogen. Wolf**, sowie den in den Tropen so lästigen und schmerzhaft juckenden **rothen Hund** nicht aufkommen zu lassen, resp. ihn zur Heilung zu bringen.

In Zinntuben à 150 Gramm Inhalt.	Mk. 1,25
„ „ 75 „ „	„ 0,75
„ „ 30 „ „	„ 0,40
In Blechschachteln mit Firma u. Schutzmarke à 20 Gr. Inhalt	„ 0,20
Für grösseren Gebrauch z. B. für Kliniken u. Krankenhäuser liefern wir Blechbüchsen mit 1 Kilo Inhalt zum Preise von	„ 6,00

Das Boroglycerinlanolin wird **auf besonderen Wunsch** auch mit feinstem Rosenöl parfümirt unter geringer Preiserhöhung geliefert.

Zum Gebrauch für das **grössere Publikum** verabfolgen **unter dem kürzeren Namen**

Dr. Graf's Boroglycerin.



$^1/_1$ Zinntube 75 Gr. Inhalt M. 1.—
$^1/_2$ „ 30 „ „ „ 0.50

das darin enthaltene Boroglycerinlanolin ist fein **parfümirt und hat sich beim Publikum** als hervorragendes Cosmetikum für die Hautpflege schnell eingeführt, **es dient dazu**, um **Hände, Lippen, Gesicht etc. vor Aufspringen, Rauh- und Rothwerden zu schützen** und die Haut weich, weiss und geschmeidig zu machen. Es sollte deshalb als **Hausmittel Winter wie Sommer auf keinem Toillettentisch, in keinem Reisenecessaire fehlen.**

Dieses Präparat, seit längerer Zeit unter dem Namen **Dr. Graf's Boroglycerin** ausreichend bekannt, wird **nur in Zinntuben** verabfolgt. Es ist ebenso wie die nachstehend verzeichneten Präparate durch alle Apotheken zu beziehen.

Man achte gefälligst auf die Schutzmarke und den Namenszug der Firma Dr. Graf & Comp.



2. Dr. Graf's Medicinal-Weine.

Unsere Arznei-Weine werden aus edlem Xeres-Wein und nur besten Materialien hergestellt und sind, was Aussehen, Haltbarkeit, Geschmack und Wirksamkeit anbetrifft, das Beste, was in diesem Artikel geliefert werden kann. Hochelegante Ausstattung in Verbindung mit billigen Preisen haben dieselben schnell beliebt gemacht, und werden unsere 900 Gr.-Flaschen zu längeren Kuren vorzugsweise verordnet.

Pepsin-Wein **China-Wein** **China-Pepsin-Wein** **China-Eisen-Wein** **Pepsin-Rhabarber-Wein**	in hocheleganten Flaschen von	900 Gr. Mk. 4,50 500 „ „ 3,— 150 „ „ 1,50

Dr. Graf's Pepsin-Rhabarber-Wein von gleicher Zusammensetzung wie Tinct. Rhei vinosa und pro 100 Gramm 2 Gr. Pepsin. muriat. enthaltend, hat sich besonders bei Verdauungsstörungen schnell einen Ruf erworben, da die Darmthätigkeit gefördert und der **Magen zugleich gestärkt wird.**

3. Dr. Graf's verzuckerte und unverzuckerte Pillen.

Die Dr. Graf'schen Pillen sind bei stets gleichmässiger Form, schönem Aussehen und streng innegehaltener Dosirung **vollständig und leicht löslich,** auch bei längerem Aufbewahren. Besonders hervorheben möchten wir die leichte Löslichkeit unserer **Kreosotpillen,** wodurch nach dem **Ausspruch von Autoritäten einem längst empfundenen Bedürfnis abgeholfen** wird. Unsere Pillen haben deshalb den Vorzug vor den früher gebräuchlichen Verordnungen des Kreosots in Wein, Extrakten, etc. Man kann sich von der leichten Löslichkeit unserer Kreosotpillen überzeugen, indem man eine derselben in ein mit Wasser von 35—40° gefülltes Reagenglas bringt, **schon nach etwa** 10—15 **Minuten wird die Pille breiig;** dies geschieht noch schneller, wenn dem Wasser vorher etwas Salzsäure zugesetzt wird. Wir sind gern bereit, denjenigen Herren Ärzten, welche sich von der Zweckmässigkeit unserer Pillen zu überzeugen wünschen, Muster franko zuzusenden. **Um einem uns gegenüber vielfach geäusserten Wunsche zu entsprechen** und um **Verwechslungen mit anderen Präparaten unmöglich zu machen,** haben wir unsere dragirten Pillen, **in Schachteln à 100 Stück mit Firma versehen,** in den Handel gebracht und kosten:

Pil. Blaudii c. sacch. obduct., stets weichbleibend, 100 Stück in Pappschachtel	Mk. 1,—
Pil. Fer. carbon. Valetti cum sacch. obduct., Pappschachtel à 100 Stück . .	„ 1,50
Pil. Guajacoli c. sacch. obduct., Inh. 0,05 Guajacol., leicht lösl., Pappsch. à 100 St.	„ 2,—
Pil. Ichthyoli „ „ „ „ 0,06 leicht löslich, Pappschachtel à 100 Stück	„ 1,50
„ „ „ „ „ „ 0,1 „ „ „ „ „ „	„ 2,—
Pil. Kreosoti „ „ „ „ 0,05 „ „ „ „ „ „	„ 1,—
Pil. Pepsini c. ac. mur. c. sacch. obduct. 0,1 Pepsin, Inhalt 50 Stück . .	„ 1,—
„ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 100 „	„ 1,80

Abführ-Pillen.

a) Rhabarber-Pillen.

aus Ext. Rhei comp. und Pulvis R. Rhei.

Sie sind von milder, abführender, blutreinigender Wirkung und ist ihr Gebrauch bei Leber- und Gallenleiden, Gelbsucht, Hämorrhoiden vom besten Erfolge begleitet.

b) Sagrada-Pillen.

Zur Darstellung wird ausser Extr. Cascar. Sagradae noch Rhabarber-Extract verwendet; sie sind von sehr angenehmer kräftiger Wirkung und besonders bei veralteten Zuständen zu empfehlen.

Preis: kleine Schachtel M. 1,—, grosse Schachtel M. 2,—.

Chinin-Eisenpillen.

100 Stück enthalten 8,0 Ferr. lactic. und 2,0 Chinin. mur. Die Pillen sind verzuckert.

Empfehlenswerthes Mittel bei Blutarmuth, Nervenschwäche, starkem Blutverlust, Unregelmässigkeiten in der Entwicklungsperiode etc. Die Pillen sind leicht verdaulich.

Preis: kleine Schachtel M. 1, —.
„ grosse „ M. 2, —.

4. Hypodermatische Tabletten.

Genau dosirte Mengen stark wirkender Medikamente in Form von Tabletten 4 Mm. Durchmesser; zur schnellsten Herstellung von subkutanen Injektionslösungen, oder zum innerlichen Gebrauch Anfertigung nach Wunsch, in jeder Stärke und Zusammensetzung.

Vorräthig in Röhren à 20 Stück zum Preise von je 1 Mark.

Aconitin 0,0002.
Apomorphin. 0,006.
Apomorphin 0,004.
Apomorphin 0,01.
Atropin. sulf. 0,0006.
Atropin. sulf. 0,001.
Atropin. sulf. 0,0012.
Chinin. dihydrobromic. 0,1.
Cocain. mur. 0,01.
Cocain. mur. 0,02.
Codein. mur. 0,015.
Curare mur. 0,005.
Curare mur. 0,01.
Cholchinin mur. 0,0006.
Digitalin. mur. 0,0006.
Ergotin mur. 0,10.
Eserin. mur. 0,0006.

Homatropin mur. 0,00024
Hydrarg. bichlor. corros.
Natrium chlorat. aa 0,01.
Hyoscin. 0,0003.
Hyoscin. 0,0008.
Hyoscyamin 0,00075.
Hyoscyamin 0,008.
Morph. mur. 0,01.
Morph. mur. 0,015.
Morph. mur. 0,02.
Physostigmin sulf. 0,001.
Pilocarpin mur. 0,006.
Pilocarpin mur. 0,01.
Pilocarpin mur. 0,02.
Pilocarpin mur. 0,03.
Strichnin nitr. 0,001.
Strophantin 0,00012.



Vollständiges Etui Mk. 12.—

Ganze Bestecke mit Spritze und 10 Röhren werden auf Wunsch beliebig zusammengestellt; sie sollen dem Arzte, besonders wenn ihn seine Thätigkeit häufig auf's Land ruft, es ermöglichen, mit den hauptsächlichsten Medicamenten in bequemer und compacter Form ausgerüstet, **sofort Hülfe leisten zu können.** Das ganze Etui ist von der Grösse einer Cigarettenschachtel. Der im Etui befindliche kleine Glasmörser wird beim Gebrauch in die dazu hergerichtete Oeffnung gestellt, und die Pastille in wenigen Tropfen Wasser mit dem Pistill zerdrückt, die Lösung dann in die Spritze aufgesogen. Das nöthige Wasser kann, wenn Aqua destillata nicht zur Hand ist, durch Aufkochen einer kleinen Menge in einem reinen Esslöffel über freier Lichtflamme sterilisirt werden.

Alkalische Pastillen,

wohlschmeckend, gegen Magensäure, Sodbrennen.

Die nach reichlichen Mahlzeiten oder nach Genuss säurebildender Speisen übermässig gebildete Magensäure wird durch 1 bis 2 Stück dieser Pastillen leicht und sicher beseitigt, und werden dadurch Sodbrennen, übles Aufstossen und ähnliche unangenehme Erscheinungen unterdrückt. Dieselben bestehen aus Natr. bicarbon., Magnes. carbon., Eleos. Calami, Cacao und Zucker. 1 Schachtel mit 45 Stück M. 0,75.

Asthma-Cigaretten.

(Cigarettes indiennes.)

Aus Cannabis indica und Grindelia hergestellt. Sehr angenehm zu rauchen und schnell wirkend. 24 Stück dicke Cigaretten in hocheleganteni Carton M. 1,50.

Neu! Areka-Bandwurmmittel ohne Vorkur!

Aus Bestandtheilen der afrikanischen Arekanuss, den deutschen Colonien in Westafrika entstammend, in Gestalt von Tamarinden-Conserven. (Enthaltend: Areka, Tamarindenmus, Cacao und Zucker.) Dieselben wirken sicher und angenehmer als andere bisher bekannte Mittel, müssen jedoch bei Schwangeren und Herzleidenden nur mit besonderer Vorsicht angewendet werden. Für Kinder genügen 3—6 Stück.

Es empfiehlt sich eine halbe Stunde nach dem Einnehmen des Mittels einen Löffel Ricinusöl zu nehmen. Ein Carton, 12 Conserven enthaltend, elegant ausgestattet und schon desshalb dem Patienten nicht widerstehend. Preis M. 3,—.

Bronchial-Pastillen,

enthaltend Tolubalsam, Ol. anisi, Sulf. aurant., Syr. ipecac., wohlschmeckend und sehr wirksam, und leisten bei allen Erkältungen und endzündlichen Zuständen der Athmungsorgane, bei Luftröhrenkatarrh, Verschleimung, Husten, Heiserkeit etc. ausserordentlich gute Dienste. Preis: Schachtel zu 45 Stück M. 1,—.

Bronchial-Thee,

enthaltend Fruct. foenic., Flor. verbasci, Flor. Rhoados., Rhiz. irid., Capit. papaver., Carrageen und Rad. liquir. in ausgesucht feiner Waare. Fest comprimirt in luftdichter Verpackung eingeschlossen, behalten die Kräuter ihr ganzes Aroma. 1 Pack M. 1,—.

Migraine-Pastillen

enthaltend pro Pastille: Phenacetin 0,25, Coffein natr. salicyl. 0,05.
Schachtel, enthaltend 20 Pastillen . . . . M. 1,50.

Neu! Ricinus-Chocolade.

Bestandtheile: Cacao, Ricinusöl und Zucker. Ein angenehmes sehr gut einzunehmendes Abführmittel, da der widerliche Geschmack des Ricinusöls vollkommen verdeckt ist. Besonders für die Kinderpraxis zu empfehlen. Infolge der feinen emulsionsartigen Vertheilung des Oels von sehr grosser Wirksamkeit. 1 Carton = 4 Tafeln M. 0,75.

Sublimat-Pastillen

nach Professor Dr. Angerer.

In Glasröhren	à 10	Stück,	0,5	Hyd.	bichl.	corros.	enthaltend	. . . Mark	0,25
„	à 10	„	1,0	„	„	„	„	. . . „	0,30
In Glasflasch.	à 100	„	0,5	„	„	„	„	. . . „	1,80
„	à 100	„	1,0	„	„	„	„	. . . „	2,—

Tamarinden-Conserven.

(Tamar-Indien.)

Wie die französischen, sehr wohlschmeckend, beliebtes Abführmittel.

Papp-Schachtel à 6 Stück . . . . Mark 0,80.
Blech-Schachtel à 10 „ . . . . „ 1,—.

18.–

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

